

— PHYSIQUE —

THESE

PRESENTÉE A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR GABRIEL TOUSSAINT
Maître-Assistant à l'Ecole Nationale
Supérieure de la Métallurgie et de
l'Industrie des Mines.

ETUDE DE LA DYNAMIQUE DU RESEAU DU CADMIUM
A L'AIDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X
A 88° K

SOUTENUE LE 27 OCTOBRE 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

MM.

A. HADNI
J. LAVAL
C. JANOT
G. CHAMPIER

Président

Invité

Examineurs



— PHYSIQUE —

THESE

PRESENTÉE A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE
DOCTEUR ESSCIENCESPHYSIQUES

PAR GABRIEL TOUSSAINT

Maître-Assistant à l'Ecole Nationale
Supérieure de la Métallurgie et de
l'Industrie des Mines.

**ETUDE DE LA DYNAMIQUE DU RESEAU DU CADMIUM
A L'AIDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X
A 88° K**

SOUTENUE LE 27 OCTOBRE 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

MM.

**A. HADNI
J. LAVAL
C. JANOT
G. CHAMPIER**

**Président
Invité**

Examineurs

ETUDE DE LA DYNAMIQUE DU RISEAU DU CANNON
A L'AIDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X
A 24° K



SOUTENUE LE 23 OCTOBRE 1970 DEVAUT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

MM.	A. HADNI	Président
	J. LAVAIL	Invité
	C. JANOT	Examinateurs
	G. CHAMPIER	

ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

=====

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens Honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs Honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences Honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Melle MATHIEUProfesseurs

MM. ROUBAULT	Géologie	NEEL	Chimie Organique Indus.
VEILLET	Biologie Animale	GAYET	Physiologie
BARRIOL	Chimie Théorique	HADNI	Physique
BIZETTE	Physique	* BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul différentiel & Intégral
HILLY	Géologie	BLAZY	Minéralogie Appliquée
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
HEROLD	Chimie Minérale Indus.	HORN	Physique (1er Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
* MALAPRADE	Chimie	* Mme LUMER	Mathématiques
MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique
		Mlle HUET	Analyse Supérieure
	N	Chimie Biologique	
	N	Mécanique Appliquée	
	N	Méthodes Mathématiques de la Physique	
	N	Mécanique Rationnelle	

(*) Professeur titulaire à titre personnel

Professeurs sans chaire

Mme	BASTICK	Chimie P.C. Epinal	MM.	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie
MM.	GUDEFIN	Physique			Appliquée (E.N.S.I.C.)
	VUILLAUME	Psychophysiologie		DEPAIX	Prob. & Statist.
	FRENTZ	Biologie Animale		JANOT	Physique P.C. Epinal
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)		CACHAN	Entomologie Appliquée (E.N.S.A)
	RIVAIL	Chimie Appl. CUCES		JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
	DEVIOT	Physique du Solide		MAINARD	Physique M.P.
	FLECHON	Physique P.C.		MARTIN	Chimie P.C.
MM.	VIGNES	Métallurgie		PAULMIER	Mécanique Expérimentale
	JURAIN	Géologie C.B.G.		PROTAS	Minéralogie

Maîtres de Conférences

MM.	VILLERMAUX	Génie Chimique	GERL	Physique (ENSEM)
	METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)	ROQUES	Chimie Minérale
	BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	FERRIER	Mathématiques
	DURAND	Physique	GILORMINI	Méca. Fluides (ISIN)
	GRANGE	Physique (ISIN)	HILY	Mathématiques P.C.
	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	CASTRO	Chimie Organique
	CHAMBON	Exploit. Minière (Mines)	DEXHEIMER	Botanique
	HUSSON	Physique (ENSEM)	NOVERRAZ	Mathématiques
	WEISSLINGER	Physique	TOURET	Géologie
			N....	Mathématiques Appl.
			N....	Mathématiques
			N....	Mathématiques
			N....	Mathématiques
			N....	Physiologie Animale
			N....	Chimie (ENSIC)
			N....	Laiterie (Ecole Lait.)
			N....	Chimie Organique
			N....	Maths. Appliquées

Chargés d'Enseignement

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - OVAERT - RUYER - WEBER -
PUJOL - SCHREIBER.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie & de l'Industrie des Mines de Nancy. J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur G. CHAMPIER qui m'a accueilli dans ce Laboratoire et qui n'a cessé de s'intéresser à mes recherches.

Je dois à Monsieur le Professeur LAVAL, Membre de l'Institut et Professeur au Collège de France, les bases théoriques de cette recherche ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma grande gratitude. Je le remercie bien sincèrement d'avoir accepté de venir à Nancy pour participer à la constitution de mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur HADNI qui a bien voulu présider ce jury ainsi que Monsieur le Professeur JANOT qui a accepté d'y participer et qui m'a toujours apporté une aide amicale en toutes circonstances.

Je remercie également tous mes camarades de laboratoire qui m'ont aidé dans ce travail et qui ont participé à son élaboration.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 - DYNAMIQUE DU RESEAU DU CADMIUM.

1.1 - <u>Energie potentielle du réseau.</u>	1
1.1.1 - <i>Notations.</i>	1
1.1.2 - <i>Energie potentielle.</i>	2
1.1.3 - <i>Constantes de force interatomique.</i>	2
1.2 - <u>Equation de la dynamique du réseau.</u>	4
1.2.1 - <i>Valeurs propres et vecteurs propres de la matrice dynamique.</i>	4
1.2.2 - <i>Influence de la symétrie du réseau.</i>	6
1.3 - <u>Application aux métaux hexagonaux.</u>	7
1.3.1 - <i>Caractéristiques cristallographiques.</i>	7
1.3.2 - <i>Les différentes formes du tenseur des constantes de force interatomique.</i>	8
1.3.3 - <i>Influence de la symétrie du réseau.</i>	9
1.3.4 - <i>Remarques sur les constantes de force.</i>	12
1.4 - <u>Application au cadmium.</u>	12
1.4.1 - <i>Interaction jusqu'aux sixièmes voisins.</i>	12.
1.4.2 - <i>Modèle approché.</i>	15

CHAPITRE 2 - DIFFUSION DES RAYONS X.

2.1 - <u>Les différentes contributions au flux de rayons X diffusé par un cristal.</u>	17
2.2 - <u>Application au réseau hexagonal compact.</u>	20
2.3 - <u>Application au cadmium.</u>	23
2.3.1 - <i>Calcul du pouvoir diffusant par effet compton P_C.</i>	23
2.3.2 - <i>Calcul du facteur de diffusion atomique f.</i>	24
2.3.3 - <i>Calcul du facteur Debye-Waller H.</i>	24
2.3.4 - <i>Calcul du pouvoir diffusant du second ordre P_2.</i>	26
2.3.5 - <i>Zones d'étude.</i>	27

CHAPITRE 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

3.1 - Dispositif expérimental.	29
3.2 - Etude des ondes longitudinales se propageant suivant la direction [0001].	30
3.2.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.	32
3.2.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .	32
3.2.3 - Calcul des fréquences.	34
3.3 - Etude des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction [0110] et se propageant suivant la direction [0001].	34
3.3.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.	34
3.3.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .	34
3.3.3 - Calcul des fréquences.	34
3.4 - Etude des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction [0001] et se propageant suivant la direction [1120].	35
3.4.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.	35
3.4.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .	37
3.4.3 - Calcul des fréquences.	37
3.5 - Etude des ondes longitudinales se propageant suivant la direction [0110].	37
3.5.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.	37
3.5.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .	37
3.5.3 - Calcul des fréquences.	40
3.5.4 - Calcul du déphasage.	40
3.6 - Etude des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction [0001] et se propageant suivant la direction [0110].	40
3.6.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.	40
3.6.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .	41
3.6.3 - Calcul des fréquences.	43
3.6.4 - Calcul du déphasage.	43
3.7 - Etude des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction [1120] et se propageant suivant la direction [0110].	43
3.7.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.	43

3.7.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .	44
3.7.3 - Calcul des fréquences.	46
3.7.4 - Calcul du déphasage.	46

CHAPITRE 4 - DISCUSSION 51

4.1 - <u>Calcul des constantes de force du type Γ_3.</u>	51
4.1.1 - Principe.	51
4.1.2 - Valeur des constantes de force.	52
4.1.3 - Comparaison avec les résultats expérimentaux.	52
4.2 - <u>Calcul des constantes de force du type Γ_1, Γ_2 et Γ_6.</u>	53
4.2.1 - Principe.	53
4.2.2 - Valeur des constantes de force.	54
4.2.3 - Comparaison avec les résultats expérimentaux.	55
4.3 - <u>Calcul des constantes de force du type Γ_4 et Γ_5.</u>	56
4.3.1 - Principe.	56
4.3.2 - Valeur des constantes de force.	56
4.3.3 - Comparaison avec les résultats expérimentaux.	56
4.4 - <u>Calcul du spectre des fréquences.</u>	57
4.5 - <u>Calcul de la chaleur spécifique à volume constant.</u>	59
4.6 - <u>Calcul de la température de Debye.</u>	61
4.7 - <u>Calcul des paramètres de deux modèles de pseudopotentiel.</u>	62
4.7.1 - Premier modèle de pseudopotentiel.	63
4.7.2 - Deuxième modèle de pseudopotentiel.	65

C O N C L U S I O N 67

A N N E X E 1

A N N E X E 2

A N N E X E 3

A N N E X E 4

B I B L I O G R A P H I E

INTRODUCTION

L'étude des oscillations atomiques dans un réseau métallique repose essentiellement sur deux modèles de dynamique du réseau : les principes du premier ont été donnés par Born (1915-1923) et Laval (1952) qui introduisent un tenseur de constantes de force pour caractériser chaque liaison interatomique ; les principes du second ont été donnés par Harrison (1956) et Toya (1958-1959) qui proposent une expression de l'énergie potentielle des liaisons interatomiques en tenant compte des interactions ions-électrons-ions. Cette énergie potentielle peut être calculée soit directement, soit à partir d'un pseudopotentiel dont on ajuste un certain nombre de paramètres.

Les valeurs des constantes de force interatomique ou des paramètres du pseudopotentiel sont calculées, d'une part à partir des constantes élastiques macroscopiques et, d'autre part, à partir des fréquences des ondes qui se propagent à l'intérieur du réseau cristallin.

Les constantes élastiques sont obtenues en général à partir de la vitesse des ondes que l'on peut exciter mécaniquement dans le cristal.

Les fréquences des ondes sont déduites des mesures de l'intensité du flux diffusé soit de rayons X, soit de neutrons thermiques. Les mesures aux neutrons sont plus directes et plus précises que les mesures aux rayons X, cependant du fait de la section efficace importante de certains éléments, ainsi que du prix de revient et de l'encombrement d'une installation aux neutrons lents, cette méthode ne peut supplanter entièrement la méthode de mesure aux rayons X.

On relève dans les publications récentes sur la diffusion des rayons X, les travaux de J. Jouffroy et J. Pons-Corbeau (1969) sur le niobium et le vanadium, de S. Schuster et J.W. Weymouth (1969) sur le plomb, de R. Coletta

et B.W. Batterman (1969) sur le vanadium, le niobium et le tantale et de Y. Kashiwase et H. Chessin (1969) sur l'argent.

Parmi tous les travaux sur la diffusion des neutrons thermiques, nous ne citerons que ceux concernant les métaux hexagonaux, de M.F. Collins (1962), de P.K. Iyengar and al. (1965) et de G.L. Squires (1966) sur le magnésium, de R.E. Schmunk and al. (1962) et de R.E. Schmunk (1966) sur le beryllium, de E. Maliszewski and al. (1963) de G. Borgarovi and al. (1963) et de A.J. Millington, G.L. Squires (1969) sur le zinc, de J.A. Leake and al. (1969) sur l'holmium et de S.K. Sinha and al. (1970) sur l'yttrium.

Le cadmium ne peut être étudié par cette méthode car il est trop absorbant pour les neutrons thermiques et seule la diffusion des rayons X peut nous permettre de connaître les fréquences de vibrations des atomes et ainsi de remonter soit aux constantes de force interatomique, soit aux paramètres d'un pseudopotentiel : ce sera l'objet de notre travail.

Après quelques rappels de dynamique du réseau dans le cas général, nous appliquerons la théorie des groupes au cas des métaux hexagonaux, ce qui nous permettra de prévoir toutes les ondes polarisées rectilignement pouvant se propager dans le réseau cristallin. Nous bâtirons un modèle basé sur les constantes de force pour des interactions d'un atome donné avec ses voisins en allant jusqu'aux sixièmes.

Après un rappel de la théorie sur la diffusion des rayons X par les vibrations des atomes d'un réseau, nous choisirons les zones d'étude dans le réseau réciproque qui nous permettront d'obtenir, de la manière la plus commode et la plus précise possible, les valeurs des fréquences des ondes polarisées rectilignement qui se propagent dans le cristal. Nous tracerons les courbes de dispersion des fréquences en fonction du module du vecteur d'onde pour différentes directions de ce vecteur coïncidant avec les directions de propagation des ondes polarisées rectilignement.

A l'aide des valeurs des fréquences mesurées et des valeurs des constantes élastiques prises dans la littérature, nous remonterons soit aux constantes de force interatomique, soit aux paramètres de deux modèles différents de pseudopotentiel.

A partir des constantes de force interatomique , nous tracerons le spectre des fréquences de vibration du réseau du cadmium, nous calculerons la chaleur spécifique à volume constant et la température de Debye pour les directions de vibrations parallèle et perpendiculaire à l'axe a_3^* . Toutes ces valeurs seront confrontées avec les valeurs expérimentales obtenues par d'autres méthodes.

CHAPITRE 1

DYNAMIQUE DU RESEAU DU CADMIUM

Nous rappellerons les équations de base de la dynamique du réseau et nous montrerons l'influence de la symétrie, d'une part sur la distribution des fréquences des ondes et, d'autre part, sur le caractère des vecteurs propres des ondes. Nous appliquerons ces résultats au cas des métaux hexagonaux et nous déterminerons des directions suivant lesquelles les ondes qui se propagent sont longitudinales ou transversales pures. Enfin, nous considérerons le cas particulier du cadmium en supposant qu'un atome donné est soumis à l'influence des atomes voisins jusqu'au sixième au plus. Nous en déduirons les expressions des caractéristiques des ondes dans le cas général et dans certains cas particuliers.

1.1 - Energie potentielle du réseau.

1.1.1 - Notations.

La position instantanée de l'atome noté (lk) à l'intérieur du réseau, est définie par la somme des trois vecteurs :

$$x(l) + x(k) + u(lk)$$

$x(l)$ est le vecteur de la translation du réseau cristallin qui transporte l'origine du réseau direct sur le noeud origine de la maille contenant l'atome.

$x(k)$ est le vecteur joignant ce noeud à la position moyenne de l'atome à l'intérieur de la maille.

$u(lk)$ est le vecteur élongation de l'oscillation globale accomplie par l'atome autour de sa position moyenne.

On repère ces vecteurs dans un système d'axes orthonormés $(Ox_\alpha, \alpha = 1, 2, 3)$.

Le déplacement relatif de l'atome (lk) par rapport à l'atome ($l'k'$) est simplement la différence des vecteurs déplacements : $u(lk) - u(l'k')$.

On vérifie bien que le déplacement relatif est nul dans le cas d'une translation d'ensemble du cristal.

1.1.2 - Energie potentielle.

Soit Φ l'énergie potentielle pour un état où les atomes sont légèrement déplacés par rapport à leur position moyenne. Nous pouvons développer cette énergie en série de Taylor en fonction des composantes des déplacements relatifs. Les termes du premier ordre sont nuls (Laval, 1952) ; nous bornons le développement au second ordre et nous restons ainsi dans l'hypothèse harmonique.

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_{l'k'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') [u_{\alpha}(lk) - u_{\alpha}(l'k')] [u_{\beta}(lk) - u_{\beta}(l'k')] \quad \neq lk$$

Φ_0 est l'énergie potentielle du cristal quand les atomes sont immobiles dans leur position moyenne.

Les coefficients $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$ du développement ne sont autres que les constantes de force interatomique ; en effet, si l'on pose :

$$\Phi_{\alpha\beta}(ok, ok) = - \sum_{l'k'} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') \quad \neq lk$$

la force de rappel s'exerçant sur l'atome (lk) s'exprime simplement en fonction des vecteurs déplacements

$$F_{\alpha}(lk) = \sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_{\beta}(l'k')$$

et il n'y a plus de restriction sur la sommation.

1.1.3 - Constantes de force interatomique.

Les coefficients $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$ sont les 9 composantes d'un tenseur de rang deux ; ils sont égaux aux dérivées secondes de l'énergie potentielle par rapport

aux déplacements relatifs lorsque les atomes occupent leurs positions moyennes :

$$\phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = \frac{\partial^2 \phi}{\partial [u_{\alpha}(lk) - u_{\alpha}(l'k')] \partial [u_{\beta}(lk) - u_{\beta}(l'k')]}$$

avec $u_{\alpha}(lk) = 0$ quels que soient α, l et k

La valeur d'une dérivée étant indépendante de l'ordre de la dérivation on obtient :

$$\phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = \phi_{\beta\alpha}(lk, l'k')$$

Le tenseur des constantes de force est donc symétrique en α et β , il ne comprend plus que 6 valeurs indépendantes ; ce nombre peut encore être réduit si le réseau cristallin possède des éléments de symétrie.

Désignons par $\{S|v(S) + x(m)\}$ (Maradudin, 1968) une opération de symétrie d'un groupe d'espace non symmorphique telle que :

$$\{S|v(S) + x(m)\} \quad x(lk) = Sx(lk) + v(S) + x(m) = x(LK)$$

les indices LK caractérisent le nouveau site déduit du site (lk) par l'opération de symétrie du groupe d'espace, S est une matrice orthogonale de rotation propre ou impropre, $v(S)$ un vecteur de translation non primitive et $x(m)$ un vecteur de translation primitive. De l'invariance de l'énergie potentielle sous l'action de ces opérations de symétrie, on déduit la loi de transformation des constantes de force interatomique :

$$\phi_{\mu\nu}(LK, L'K') = \sum_{\alpha\beta} S_{\mu\alpha} S_{\nu\beta} \phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$$

Le nombre de valeurs indépendantes est ainsi réduit à 2 lorsque la liaison interatomique se trouve sur un axe de symétrie d'ordre 3, $\bar{3}$, 4, $\bar{4}$, 6 ou $\bar{6}$, à 4 lorsque la liaison se trouve sur un axe de symétrie d'ordre 2, ou est contenue dans un miroir ou un plan de glissement et à 3 lorsque la liaison se trouve à l'intersection de 2 plans, miroirs ou plans de glissement.

Si l'on suppose, comme Born (1915 - 1923) que la force n'est fonction que de la distance qui sépare les atomes, on n'a plus qu'un seul coefficient $Q(lk, l'k')$ pour caractériser une liaison et on trouve une relation simple entre les coefficients $\phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$ et $Q(lk, l'k')$

$$\phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = [x_{\alpha}(lk) - x_{\alpha}(l'k')][x_{\beta}(lk) - x_{\beta}(l'k')] Q(lk, l'k')$$

La valeur du coefficient Q reste la même pour des liaisons qui se déduisent les unes des autres par symétrie.

1.2 - Equation de la dynamique du réseau.

1.2.1 - Valeurs propres et vecteurs propres de la matrice dynamique.

Appliquons la loi de la dynamique au mouvement de l'atome (lk) de masse M_k

$$- M_k \ddot{u}_{\alpha}(lk) + \sum_{l', k', \beta} \phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_{\beta}(l'k') = 0$$

Si N est le nombre de mailles élémentaires contenues dans le cristal et r le nombre d'atomes du motif, nous avons à résoudre un système de $3Nr$ équations différentielles.

Cependant les atomes ne peuvent se déplacer indépendamment les uns des autres ; nous cherchons alors des solutions sous forme d'ondes harmoniques planes qui se propagent à travers le cristal :

$$u_{\alpha}(lk) = \frac{u_{\alpha}(k)}{M_k^{1/2}} \exp \left[i 2\pi(\nu t - K[x(l) + x(k)]) \right]$$

- $u_{\alpha}(k)$ est l'amplitude complexe de l'atome (lk)
- ν est la fréquence de vibration
- K est le vecteur d'onde.

Cette hypothèse ramène le problème à la résolution d'un système de $3r$ équations linéaires homogènes à $3r$ inconnues :

$$\omega^2 u_{\alpha}(k) = \sum_{\beta k'} D_{\alpha\beta}(kk'|K) u_{\beta}(k') \quad \text{avec} \quad \omega = 2\pi\nu$$

Les éléments de la matrice $D(K)$, appelée matrice dynamique, sont donnés explicitement par :

$$D_{\alpha\beta}(kk'|K) = (M_k M_{k'})^{-1/2} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') \exp \left[i 2\pi K(x(lk) - x(l'k')) \right]$$

Faisons état de la propagation uniforme au travers du réseau cristallin, d'un noeud à l'autre, on pose (Laval, 1952) :

$$u'_\alpha(k) = u_\alpha(k) \exp \left[-i 2\pi K \cdot x(k) \right]$$

et on exprime les élongations par :

$$u_\alpha(lk) = \frac{u'_\alpha(k)}{M_k^{1/2}} \exp \left[i 2\pi(vt - K \cdot x(l)) \right]$$

Les propriétés périodiques des milieux cristallins montrent alors que si l'on place l'origine du vecteur K en un noeud du réseau réciproque, son extrémité peut toujours être choisie à l'intérieur de la première zone de Brillouin et, en outre, si l'on postule que les amplitudes des déplacements atomiques obéissent aux conditions cycliques de Born, les extrémités du vecteur d'onde se répartissent régulièrement à l'intérieur de cette première zone en autant de positions différentes que de mailles élémentaires contenues dans le cristal.

Les $3r$ équations linéaires et homogènes précédentes ne sont compatibles que si :

$$\det \left| \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} - D_{\alpha\beta}(kk'|K) \right| = 0$$

A chaque valeur du vecteur d'onde K , nous obtenons $3r$ solutions en ω^2 . On affecte à chacune de ces solutions un indice j afin de les différencier. Les carrés des pulsations $\omega^2(K_j)$, ($j = 1, 2, \dots, 3r$) ne sont autres que les $3r$ valeurs propres de la matrice dynamique $D(K)$ et les $u_\alpha(k)$ les vecteurs propres correspondants. Pour rendre plus explicite le fait qu'un vecteur propre $u_\alpha(k)$ associé à un vecteur d'onde K , a comme valeur propre correspondante $\omega^2(K_j)$; on l'écrit sous la forme $e_\alpha(k|K_j)$.

La matrice $D(K)$ étant hermitique, ses valeurs propres sont réelles, ses vecteurs propres sont orthogonaux et nous les choisissons normés :

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha}^{*}(k|K_j) e_{\alpha}(k|K_{j'}) = \delta_{jj'}$$

$\delta_{jj'}$ désigne le symbole de Krönecker.

Le vecteur d'onde K pilote ainsi 3^{es} ondes. Lorsque le module du vecteur d'onde tend vers zéro, sa direction restant inchangée, 3 oscillations harmoniques ont une fréquence qui s'annule : ce sont les oscillations dites "acoustiques" alors que les 3(r-1) oscillations harmoniques restantes gardent une fréquence élevée lorsque le module du vecteur d'onde s'annule : ce sont les oscillations dites "optiques". Les vitesses de propagation des ondes acoustiques sont les mêmes que les vitesses de propagation des ondes acoustiques que l'on peut exciter mécaniquement dans le cristal. On obtient ainsi des relations entre les constantes de force interatomique et les constantes élastiques macroscopiques.

1.2.2 - Influence de la symétrie du réseau.

Nous avons vu précédemment que pour chaque valeur de K nous obtenions 3^{es} solutions en ω^2 . Si pour une direction donnée de symétrie nous faisons varier le module du vecteur d'onde depuis 0 jusqu'à sa valeur maximum, nous pouvons représenter sur un graphique les variations des carrés des pulsations, ou encore des fréquences déduites de ces pulsations, en fonction du module du vecteur d'onde. Nous obtenons ainsi 3^{es} courbes de dispersion des fréquences en fonction du module du vecteur d'onde.

Maradudin (1968) a montré que chacune de ces courbes de dispersion était associée à une représentation irréductible appartenant à la représentation du groupe du vecteur d'onde K , de sorte que l'étude de ces représentations par la théorie des groupes permet de prévoir :

- la dégénérescence d'une courbe de dispersion lorsque la représentation irréductible associée est pluridimensionnelle.
- la non intersection de deux courbes lorsque les représentations irréductibles associées sont identiques, ou l'intersection lorsque ces représentations sont comparables.

- les composantes du vecteur propre lorsque la représentation irréductible associée à une courbe de dispersion n'est comprise qu'une seule fois dans la représentation du groupe du vecteur d'onde.

Par d'autres considérations de symétrie, Boccara (1962) a montré que l'on obtenait des ondes purement longitudinales lorsque le vecteur d'onde était dirigé suivant un axe de symétrie d'ordre 2, 3, 4, 6, $\bar{3}$, $\bar{4}$ et $\bar{6}$ et des ondes purement transversales lorsque le vecteur d'onde était dirigé suivant un axe de symétrie d'ordre 3, 4, 6, $\bar{3}$, $\bar{6}$ ou était contenu dans un miroir.

1.3 - Application aux métaux hexagonaux.

1.3.1 - Caractéristiques cristallographiques.

La maille élémentaire du réseau hexagonal compact est représentée à la figure 1.1 ; elle contient 2 atomes de coordonnées respectives $(0,0,0)$ et $(a/2, a\sqrt{3}/6, c/2)$ dans le système de référence orthogonal choisi, k prend respectivement les valeurs 1 et 2.

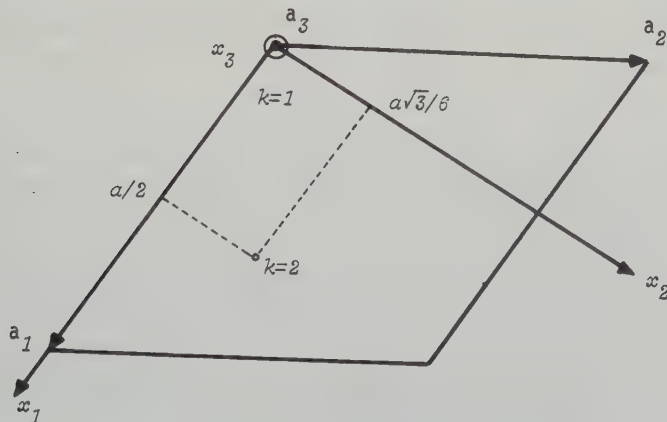


FIGURE 1.1 - Maille élémentaire dans l'espace direct du réseau hexagonal compact. Les vecteurs de base a_1 , a_2 , a_3 sont repérés dans un système d'axes orthogonaux Ox_1 , Ox_2 , Ox_3 .

La maille élémentaire du réseau réciproque est, comme la maille élémentaire du réseau direct, un prisme droit à base losange, mais dont l'angle à l'origine vaut 60° ; elle est représentée à la figure 1.2.

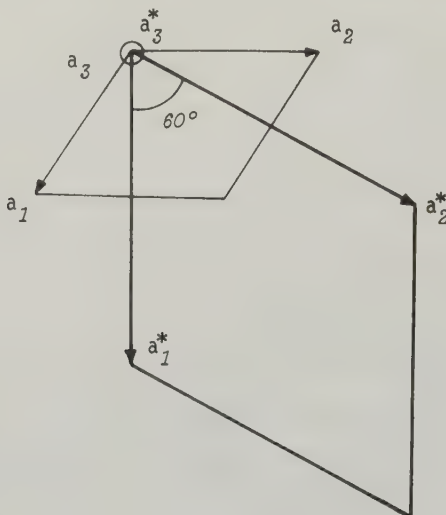


FIGURE 1.2 - Maille élémentaire dans l'espace réciproque du réseau hexagonal compact. Les vecteurs de base a_1^* , a_2^* , a_3^* sont repérés par rapport aux vecteurs de base a_1 , a_2 , a_3 du réseau direct.

La première zone de Brillouin est un prisme droit dont la base est un hexagone régulier. Les notations des directions et des points particuliers de symétrie indiqués sur la figure 1.3 sont empruntés à Herring (1942).

1.3.2 - Les différentes formes du tenseur des constantes de force interatomique.

Le réseau hexagonal compact appartient au groupe d'espace D_{6h}^4 ou $P6_3/m\ mc$.

Nous pouvons appliquer les résultats du paragraphe 1.2.3 à toutes les liaisons interatomiques possibles de ce réseau. Nous indiquons au Tableau I toutes les directions possibles des liaisons interatomiques en convenant d'appeler par A_n un axe de symétrie d'ordre n , par m un miroir, par m' un plan de glissement, par $m\ m$ l'intersection de 2 miroirs et par $m\ m'$ l'intersection d'un miroir et d'un

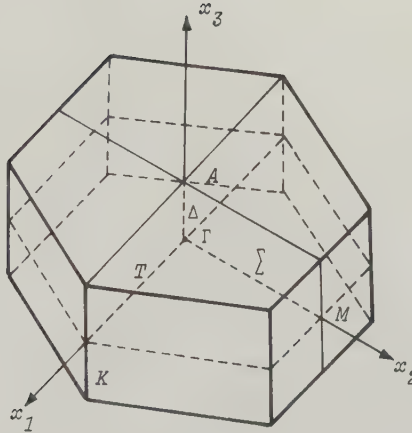


FIGURE 1.3 - Première zone de Brillouin du réseau hexagonal compact repérée dans un système d'axes orthogonaux Ox_1, Ox_2, Ox_3 .

plan de glissement. Nous indiquons également dans ce Tableau le nombre de valeurs indépendantes et toutes les formes possibles du tenseur des constantes de force relatif à une liaison.

1.3.3 - Influence de la symétrie du réseau.

Pour certaines positions particulières de l'extrémité du vecteur d'onde K à l'intérieur de la première zone de Brillouin, nous pouvons, à l'aide de la théorie des groupes, simplifier la matrice dynamique et calculer les vecteurs propres correspondants.

Dans le Tableau II nous reproduisons (Warren, 1968) la décomposition du groupe du vecteur d'onde en représentations irréductibles et les relations de compatibilité déduites des données de Iyengar (1965) sur le magnésium pour toutes les directions et points particuliers repérés dans la première zone de Brillouin (Figure 1.3). Dans la suite de notre travail, les directions de symétrie seront également repérées dans le réseau réciproque.

T A B L E A U I

Direction de la liaison	Nbre de valeurs indépend	ϕ_{11}	ϕ_{22}	ϕ_{33}	$\phi_{23} = \phi_{32}$	$\phi_{13} = \phi_{31}$	$\phi_{12} = \phi_{21}$
A_6	2	Γ_1	Γ_1	Γ_3	0	0	0
m	4	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	0	0
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	$-\Gamma_{4/2}$	$-\sqrt{3}/2 \Gamma_4$	$\sqrt{3}/4(\Gamma_2 - \Gamma_1)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	$-\Gamma_{4/2}$	$\sqrt{3}/2 \Gamma_4$	$\sqrt{3}/4(\Gamma_1 - \Gamma_2)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	$\Gamma_{4/2}$	$\sqrt{3}/2 \Gamma_4$	$\sqrt{3}/4(\Gamma_2 - \Gamma_1)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	$\Gamma_{4/2}$	$-\sqrt{3}/2 \Gamma_4$	$\sqrt{3}/4(\Gamma_1 - \Gamma_2)$
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	$-\Gamma_4$	0	0
$m m$	3	Γ_1	Γ_2	Γ_3	0	0	0
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	0	0	$\sqrt{3}/4(\Gamma_1 - \Gamma_2)$
$m' m$		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	0	0	$\sqrt{3}/4(\Gamma_2 - \Gamma_1)$
m'	4	Γ_1	Γ_2	Γ_3	0	Γ_5	0
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	$\sqrt{3}/2\Gamma_5$	$\Gamma_{5/2}$	$\sqrt{3}/4(\Gamma_1 - \Gamma_2)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	$\sqrt{3}/2\Gamma_5$	$-\Gamma_{5/2}$	$\sqrt{3}/4(\Gamma_2 - \Gamma_1)$
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	0	$-\Gamma_5$	0
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	$-\sqrt{3}/2\Gamma_5$	$-\Gamma_{5/2}$	$\sqrt{3}/4(\Gamma_1 - \Gamma_2)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + \Gamma_2)$	Γ_3	$-\sqrt{3}/2\Gamma_5$	$\Gamma_{5/2}$	$\sqrt{3}/4(\Gamma_2 - \Gamma_1)$
qqc	6	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	$-\Gamma_5$	$-\Gamma_6$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 2\sqrt{3}\Gamma_6 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 - 2\sqrt{3}\Gamma_6 + \Gamma_2)$	Γ_3	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}\Gamma_5 - \Gamma_4)$	$-\frac{1}{2}(\Gamma_5 + \sqrt{3}\Gamma_4)$	$\frac{1}{4}(-\sqrt{3}\Gamma_1 + \sqrt{3}\Gamma_2 - 2\Gamma_6)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 - 2\sqrt{3}\Gamma_6 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + 2\sqrt{3}\Gamma_6 + \Gamma_2)$	Γ_3	$-\frac{1}{2}(\sqrt{3}\Gamma_5 + \Gamma_4)$	$\frac{1}{2}(\Gamma_5 - \sqrt{3}\Gamma_4)$	$\frac{1}{4}(-\sqrt{3}\Gamma_1 + \sqrt{3}\Gamma_2 + 2\Gamma_6)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 - 2\sqrt{3}\Gamma_6 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + 2\sqrt{3}\Gamma_6 + \Gamma_2)$	Γ_3	$-\frac{1}{2}(\sqrt{3}\Gamma_5 + \Gamma_4)$	$-\frac{1}{2}(\Gamma_5 - \sqrt{3}\Gamma_4)$	$-\frac{1}{4}(-\sqrt{3}\Gamma_1 + \sqrt{3}\Gamma_2 + 2\Gamma_6)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 2\sqrt{3}\Gamma_6 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 - 2\sqrt{3}\Gamma_6 + \Gamma_2)$	Γ_3	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}\Gamma_5 - \Gamma_4)$	$\frac{1}{2}(\Gamma_5 + \sqrt{3}\Gamma_4)$	$\frac{1}{4}(\sqrt{3}\Gamma_1 - \sqrt{3}\Gamma_2 + 2\Gamma_6)$
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	$-\Gamma_4$	$-\Gamma_5$	Γ_6
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	$-\Gamma_4$	Γ_5	$-\Gamma_6$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 2\sqrt{3}\Gamma_6 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 - 2\sqrt{3}\Gamma_6 + \Gamma_2)$	Γ_3	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}\Gamma_5 - \Gamma_4)$	$\frac{1}{2}(\Gamma_5 + \sqrt{3}\Gamma_4)$	$\frac{1}{4}(\sqrt{3}\Gamma_2 - \sqrt{3}\Gamma_1 - 2\Gamma_6)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 - 2\sqrt{3}\Gamma_6 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + 2\sqrt{3}\Gamma_6 + \Gamma_2)$	Γ_3	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}\Gamma_5 + \Gamma_4)$	$-\frac{1}{2}(\Gamma_5 - \sqrt{3}\Gamma_4)$	$\frac{1}{4}(\sqrt{3}\Gamma_2 - \sqrt{3}\Gamma_1 + 2\Gamma_6)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 - 2\sqrt{3}\Gamma_6 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 + 2\sqrt{3}\Gamma_6 + \Gamma_2)$	Γ_3	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}\Gamma_5 + \Gamma_4)$	$\frac{1}{2}(\Gamma_5 - \sqrt{3}\Gamma_4)$	$\frac{1}{4}(\sqrt{3}\Gamma_1 - \sqrt{3}\Gamma_2 - 2\Gamma_6)$
		$\frac{1}{4}(\Gamma_1 + 2\sqrt{3}\Gamma_6 + 3\Gamma_2)$	$\frac{1}{4}(3\Gamma_1 - 2\sqrt{3}\Gamma_6 + \Gamma_2)$	Γ_3	$-\frac{1}{2}(\sqrt{3}\Gamma_5 - \Gamma_4)$	$-\frac{1}{2}(\Gamma_5 + \sqrt{3}\Gamma_4)$	$\frac{1}{4}(\sqrt{3}\Gamma_1 - \sqrt{3}\Gamma_2 + 2\Gamma_6)$

T A B L E A U I I

Directions et points de symétrie.	A	Δ	Γ	Σ	M	T'	K	T	Γ
<i>Représentations irréductibles</i>	A_1	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_1 \\ \Delta_2 \end{array} \right.$	Γ_2^-	Σ_3	M_4^-	$\dashrightarrow$	K_6	$\left\{ \begin{array}{l} T_3 \\ T_2 \end{array} \right.$	Γ_2^-
			Γ_3^+	Σ_3	M_3^+				Γ_3^+
	A_3	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_5 \\ \Delta_6 \end{array} \right.$	Γ_5^+	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma_1 \\ \Sigma_4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} M_2^- \\ M_3^- \end{array} \right.$	$\dashrightarrow$	K_3	T_4	Γ_5^+
			Γ_6^-	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma_1 \\ \Sigma_4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} M_1^+ \\ M_4^+ \end{array} \right.$		K_5	T_1	
							K_1	T_4	Γ_6^-

En se référant au paragraphe 1.2.2, à l'aide de ce Tableau et en nous servant d'opérateurs de projections pour calculer les vecteurs propres, nous pouvons prévoir que :

- suivant la direction $[0001]$ ou Δ , nous aurons 2 ondes longitudinales pures, 1'une où les amplitudes complexes $[e(k|K_j)]$ des vibrations des 2 atomes du motif sont en concordance de phase, 1'autre où ces amplitudes sont en opposition de phase et 2 ondes transversales pures mais doublement dégénérées où les amplitudes complexes des vibrations des 2 atomes du motif sont également, ou en concordance de phase ou en opposition de phase.

- suivant la direction $[01\bar{1}0]$ ou Σ , nous aurons 2 ondes longitudinales pures et 4 transversales pures, 2 dont la direction de vibration est parallèle à la direction $[0001]$ et 2 dont la direction de vibration est parallèle à la direction $[11\bar{2}0]$, les amplitudes complexes des vibrations des 2 atomes du motif sont déphasées d'un angle $\tau(K_j)$ pour l'onde dont la pulsation est repérée par l'indice j , et d'un angle $\tau(K_j)+\pi$ pour l'autre onde de même polarisation, l'angle $\tau(K_j)$ ne pouvant être déterminé par la théorie des groupes.

- suivant la direction $[11\bar{2}0]$ ou T , nous aurons 2 ondes transversales pures dont le vecteur vibration est parallèle à la direction $[0001]$, les amplitudes complexes de vibration des 2 atomes du motif sont, soit en concordance, soit en opposition de phase et nous aurons 4 ondes dont le vecteur propre est dans une direc-

tion quelconque du plan de base (0001) et dépendant de la valeur propre correspondante.

- A_1 sera un point d'intersection des courbes Δ_1 et Δ_2 et A_3 un point d'intersection des courbes Δ_5 et Δ_6

- en M l'angle de déphasage $\tau(K_j)$ sera $+60^\circ$ ou -120° .

Remarque : Les amplitudes complexes de vibration sont les $u_\alpha(k)$ du paragraphe 1.2.1, le déphasage dû à la propagation de l'onde à travers le motif n'entre pas en considération ici.

1.3.4 - Remarques sur les constantes de force.

Lorsque le vecteur d'onde K est dirigé suivant la direction $[0001]$, ou se trouve dans le plan perpendiculaire, tous les éléments $D_{\alpha\beta}(kk'|K)$ de la matrice dynamique sont nuls pour α différent de 3. Il en résulte, d'après le Tableau I, que les fréquences des ondes longitudinales se propageant suivant $[0001]$ et les fréquences des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[0001]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$ ou $[11\bar{2}0]$, ne dépendront que des constantes de force du type Γ_3 .

Lorsque le vecteur d'onde est dirigé suivant la direction $[0001]$ ou $[01\bar{1}0]$, tous les éléments $D_{\alpha\beta}(kk'|K)$ de la matrice dynamique sont nuls pour α différent de β . D'après le Tableau I, il en résulte que les fréquences des ondes transversales se propageant suivant la direction $[0001]$, les fréquences des ondes longitudinales et transversales polarisées parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$, se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$, ne dépendront que des constantes de force du type Γ_1 , Γ_2 et Γ_6 .

Les constantes de force du type Γ_4 et Γ_5 n'apparaissent jamais dans les expressions liant le carré des pulsations aux constantes de force interatomique dans les cas étudiés.

1.4 - Application au cadmium.

1.4.1 - Interaction jusqu'aux sixièmes voisins.

Appliquons les résultats précédents au cadmium et envisageons dans un premier cas les interactions jusqu'aux sixièmes voisins. Nous indiquons au Tableau

III les coordonnées des atomes pris en compte ainsi que les constantes de force qui contrôlent l'interaction de l'atome placé à l'origine avec ses voisins et nous donnons pour chaque cas la correspondance entre les constantes de forces généralisées et les constantes de forces centrales.

Nous obtenons de la sorte, pour les interactions jusqu'aux sixièmes voisins, 22 constantes de force qui se répartissent ainsi : 3 avec les premiers voisins (A_1), 4 avec les seconds (B_1), 4 avec les troisièmes (C_1), 3 avec les quatrièmes (D_1), 6 avec les cinquièmes (E_1) et 2 avec les sixièmes (F_1).

Nous avons ainsi 6 constantes de force du type Γ_1 , 6 du type Γ_2 , 6 du type Γ_3 , 3 du type Γ_4 et 1 du type Γ_5 .

Au paragraphe 1.3.3 nous avons déterminé quelles étaient les ondes longitudinales pures et les ondes transversales pures que l'on pouvait obtenir suivant les trois directions de symétrie $[0001]$, $[01\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}0]$. Nous avons également indiqué que nous pouvions exprimer les carrés des pulsations en fonction des éléments de la matrice dynamique, ces derniers sont explicités dans l'Annexe 1 en fonction des constantes de force interatomique. Nous pouvons exprimer alors les carrés des pulsations en fonction de ces mêmes constantes de force interatomique (Annexe 2), les 4 constantes du type Γ_4 et Γ_5 , c'est-à-dire B_4 , C_4 , E_4 et E_5 , n'intervenant pas, il n'y a que 18 constantes de force prises en compte.

En se référant au paragraphe 1.3.4, nous constatons que parmi les 12 relations, il y en a 6 qui contiennent les 12 constantes de force du type Γ_1 , Γ_2 et Γ_6 d'une part, et 6 qui contiennent les 6 constantes de force du type Γ_3 d'autre part.

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 1.2.1, nous pouvons exprimer les constantes élastiques macroscopiques, soit 5 dans le cas du réseau hexagonal

n°	k	l			x			d_A^q	Direction de la liaison	Constantes de force	Correspondance
		l_1	l_2	l_3	x_1/a_1	$2x_2/2\sqrt{3}$	x_3/c				
1		1	0	0	1	0	0	2,98	$m' m$	$A_i = \Gamma_i$	$A_1 = a^2 Q_1$
2		1	1	0	1/2	1	0				$A_2 = 0$
3		0	1	0	-1/2	1	0				$A_3 = 0$
4		-1	0	0	-1	0	0				
5		-1	-1	0	-1/2	-1	0				
6		0	-1	0	1/2	-1	0				
7	2	-1	-1	-1	0	-2/3	-1/2	3,29	m	$B_i = \Gamma_i$	$B_1 = 0$
8		0	0	-1	1/2	1/3	-1/2				$B_2 = \frac{a^2}{3} Q_2$
9		-1	0	-1	-1/2	1/3	-1/2				$B_3 = \frac{c^2}{4} Q_2$
10		-1	-1	0	0	-2/3	1/2				$B_4 = \frac{ac}{2\sqrt{3}} Q_2$
11		0	0	0	1/2	1/3	1/2				
12		-1	0	0	-1/2	1/3	1/2				
13	2	0	1	-1	0	4/3	-1/2	4,45	m	$C_i = \Gamma_i$	$C_1 = 0$
14		-2	-1	-1	-1	-2/3	-1/2				$C_2 = \frac{4}{3} a^2 Q_3$
15		0	-1	-1	1	-2/3	-1/2				$C_3 = \frac{c^2}{4} Q_3$
16		0	1	0	0	4/3	1/2				$C_4 = -\frac{ac}{\sqrt{3}} Q_3$
17		-2	-1	0	-1	-2/3	1/2				
18		0	-1	0	1	-2/3	1/2				
19	1	1	2	0	0	2	0	5,16	$m m$	$D_i = \Gamma_i$	$D_1 = 0$
20		-1	1	0	-3/2	1	0				$D_2 = 3a^2 Q_4$
21		-2	-1	0	-3/2	-1	0				$D_3 = 0$
22		-1	-2	0	0	-2	0				
23		-1	-1	0	3/2	-1	0				
24		2	1	0	3/2	1	0				
25	2	1	1	-1	1	4/3	-1/2	5,35	qqc	$E_i = \Gamma_i$	$E_1 = a^2 Q_5$
26		-1	1	-1	-1	4/3	-1/2				$E_2 = \frac{4}{3} a^2 Q_5$
27		-2	0	-1	-3/2	1/3	-1/2				$E_3 = \frac{c^2}{4} Q_5$
28		-2	-2	-1	-1/2	-5/3	-1/2				$E_4 = -\frac{ac}{\sqrt{3}} Q_5$
29		-1	-2	-1	1/2	-5/3	-1/2				$E_5 = -\frac{ac}{2} Q_5$
30		1	0	-1	3/2	1/3	-1/2				$E_6 = \frac{2a^2}{\sqrt{3}} Q_5$
31		1	1	0	1	4/3	1/2				
32		-1	1	0	-1	4/3	1/2				
33		-2	0	0	-3/2	1/3	1/2				
34		-2	-2	0	-1/2	-5/3	1/2				
35		-1	-2	0	1/2	-5/3	1/2				
36		1	0	0	3/2	1/3	1/2				
37	1	0	0	1	0	0	-1	5,62	A_6	$F_i = \Gamma_i$	$F_1 = 0$
38		0	0	1	0	0	1				$F_3 = c^2 Q_6$

compact, en fonction des constantes de force interatomique, soit ici 22 :

$$2C_{11}c\sqrt{3} = 3(3A_1+B_1+3D_1+9D_2)+B_1+3B_2+4C_1+12C_2+26E_1+30E_2+16\sqrt{3}E_6$$

$$- \frac{(B_1-B_2+2C_2-2C_1+4E_2-4E_1-4\sqrt{3}E_6)^2}{B_1+B_2+C_1+C_2+2E_1+2E_2}$$

$$\frac{c\sqrt{3}}{2} (C_{11}+C_{12}) = B_2-B_1+4(C_2-C_1)+3(A_1-A_2)+9(D_2-D_1)+16\sqrt{3}E_6-2E_2-2E_1$$

$$\frac{2a^2\sqrt{3}}{c} C_{44} = 8 F_1+3(B_1+B_2+C_1+C_2+2E_1+2E_2)$$

$$a(C_{13}+C_{44}) = 2B_4-4C_4-4\sqrt{3} E_5 - 8E_4$$

$$c\sqrt{3} C_{44} = 2B_3+8C_3+6A_3+28E_3+18D_3$$

$$\frac{a^2\sqrt{3}}{c} C_{33} = 4F_3+3(B_3+C_3+2E_3)$$

Nous obtenons 6 relations car la constante élastique C_{44} est reliée d'une part aux constantes de force du type Γ_1 et Γ_2 et d'autre part aux constantes de force du type Γ_3 , ce qui peut être un moyen de comparaison entre les valeurs de ces différents types de constantes de force. Cela nous donne alors 3 relations contenant les 12 constantes de force du type Γ_1 , Γ_2 et Γ_6 , 2 relations contenant les 6 constantes de force du type Γ_3 , et 1 relation contenant les 4 constantes de force du type Γ_4 et Γ_5 .

1.4.2 - Modèle approché.

Si nous voulons connaître les caractéristiques des ondes se propageant dans le cristal, en nous basant uniquement sur les valeurs des constantes élastiques, il nous faut simplifier notre modèle. Nous prenons alors seulement en compte les interactions de l'atome placé à l'origine avec ses premiers et seconds voisins, ce qui limite le nombre des constantes de force à 7 (Tableau III). Nous avons vu au paragraphe précédent que nous obtenions 6 relations à l'aide des constantes élastiques macroscopiques ; nous pouvons ainsi calculer, directement, les constantes de force A_3 , B_3 et B_4 . Il nous reste 3 équations pour déterminer les 4 constantes de force interatomique restantes A_1 , A_2 , B_1 et B_2 . Nous exprimons chacune de ces constantes en fonction de la différence B_1-B_2 que nous ajus-

tons en remarquant que l'énergie d'interaction entre 2 atomes doit dépendre en grande partie de la distance entre ces 2 atomes (Champier, Toussaint, 1961) ; c'est ainsi que, d'après le Tableau III, A_2 et A_3 seront petits devant A_1 , B_1 sera petit devant B_2 , B_3 et B_4 et A_1 vaudra au minimum $3B_2$. Le calcul des 4 constantes de force A_1 , A_2 , B_1 et B_2 est alors immédiat.

Les 7 constantes de force interatomique ainsi déterminées s'expriment en dynes/cm et ont pour valeur :

$$A_1 = 27,52.10^3$$

$$A_2 = 3,16.10^3$$

$$A_3 = 1,72.10^3$$

$$B_1 = -2,76.10^3$$

$$B_2 = 7,22.10^3$$

$$B_3 = 4,66.10^3$$

$$B_4 = 9,78.10^3$$

Nous pouvons maintenant connaître les valeurs des fréquences et des vecteurs propres, relatives à toutes les ondes se propageant dans le cristal et en particulier suivant les directions de symétrie du réseau.

CHAPITRE 2

DIFFUSION DES RAYONS X

Nous rappellerons brièvement les expressions de l'intensité du flux de rayons X diffusé par les ondes d'agitation thermique dans un cristal et nous indiquerons comment la mesure de cette intensité permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques, fréquences et vecteurs propres, de certaines ondes. Nous déterminerons dans le cas du réseau d'un métal hexagonal compact les directions suivant lesquelles il sera intéressant de mesurer le flux de rayons X diffusé. Enfin, dans le cas particulier du cadmium, nous fixerons les conditions dans lesquelles cette mesure sera optimale.

2.1 - Les différentes contributions au flux de rayons X diffusé par un cristal.

En dehors des réflexions sélectives de Bragg, un cristal placé dans un faisceau de rayons X incidents donne lieu à un flux diffusé dans toutes les directions. On rapporte en général l'intensité de ce flux diffusé par le cristal à l'intérieur d'un angle solide $\Delta\Omega$, à l'intensité du flux qui serait diffusé par le même nombre d'électrons libres de J.J. Thomson dans les mêmes conditions géométriques ; le rapport obtenu est appelé *pouvoir diffusant global* ; dans le cas d'un flux diffusé par réflexion, il est égal à :

$$P_g = \frac{i}{I} \frac{1}{w} \frac{1}{\Delta\Omega} \frac{\mu}{n} \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b}\right)$$

avec

$$w = \frac{e^4}{m_e^2 C^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\phi}{1 + \cos^2 2\theta}$$

i intensité du flux diffusé dans l'angle solide $\Delta\Omega$

I intensité du faisceau incident

μ coefficient d'absorption linéaire des rayons X

n nombre d'électrons du cristal par unité de volume

- a angle du rayon moyen du faisceau incident avec la face du cristal (figure 2.1)
- b angle du rayon moyen du faisceau diffusé avec la face du cristal (figure 2.1)
- e, m_e charge et masse de l'électron
- c vitesse de la lumière
- θ angle de réflexion de Bragg du faisceau incident sur la lame de quartz du monochromateur
- 2ϕ angle de diffusion.

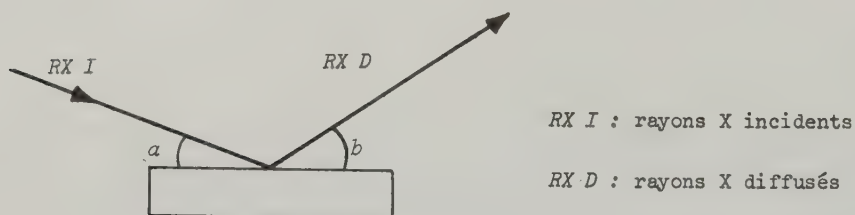


FIGURE 2.1 - Angles a et b formés par le rayon moyen du faisceau incident et le rayon moyen du faisceau diffusé avec la face du cristal. On a $a+b=2\phi$

En réalité les faisceaux incident et diffusé présentent une certaine divergence et si l'on veut attacher une valeur précise du pouvoir diffusant global à chaque vecteur de diffusion X (figure 2.2), il conviendra de corriger la valeur mesurée du pouvoir diffusant (Olmer, Thèse d'Etat 1948, Curien, Thèse d'Etat 1952).

Le flux diffusé résulte de différentes contributions : effet compton, agitation thermique, fluorescence et imperfections du réseau. En général les cristaux utilisés sont assez parfaits pour que le flux diffusé par les imperfections du réseau ne prenne une valeur appréciable qu'au voisinage immédiat des réflexions sélectives et qu'il soit négligeable ailleurs. Le flux diffusé par fluorescence peut être éliminé soit par un choix convenable de la longueur d'onde du rayonnement incident, soit encore par un récepteur sélectif. Le flux diffusé par effet compton peut être calculé théoriquement pour un atome libre, sa valeur devrait être corrigée pour un atome placé dans un réseau cristallin (Laval, 1942). Le flux

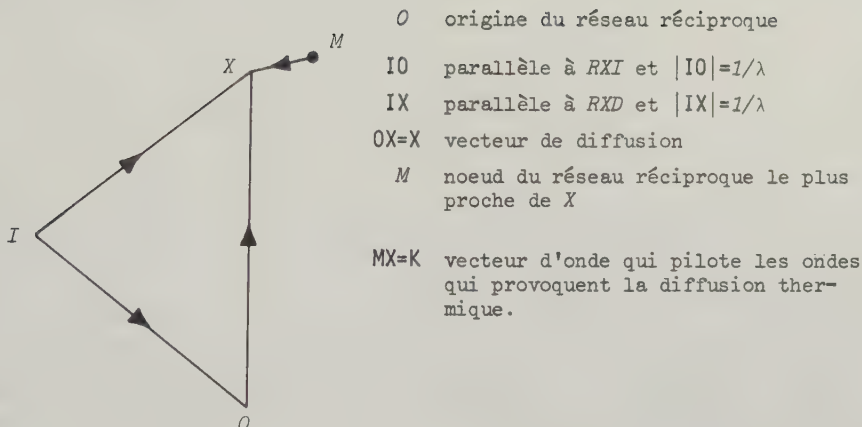


FIGURE 2.2 - Vecteur de diffusion et vecteur d'onde de propagation.

diffusé par l'agitation thermique résulte de l'interaction de l'onde électromagnétique incidente avec les 3^r ondes pilotées par le vecteur d'onde $K=MX$ (figure 2.2), les ondes pilotées par des vecteurs d'onde : deux, trois,..., dont la somme est égale à K . Si la température du solide diffusant est suffisamment basse, au plus égale à sa température de Debye, on trouve que la contribution due à l'interaction avec les ondes pilotées par K est prépondérante ; on considère alors les autres contributions comme négligeables, au plus considère-t-on la contribution des deux ondes pilotées par des vecteurs d'onde dont la somme est égale à K comme un terme correctif que l'on estime à partir des résultats approchés de la dynamique du réseau.

On peut donc considérer le pouvoir diffusant global comme la somme de trois termes :

$$P_g = P_c + P_1 + P_2$$

P_c est le pouvoir diffusant par effet compton, P_1 le pouvoir diffusant thermique du premier ordre et P_2 le pouvoir diffusant thermique du second ordre. Dans la pratique, on mesure P_g , on calcule P_c , on estime P_2 et on en déduit la valeur de P_1 . Cette valeur dépend des caractéristiques des ondes pilotées par le vecteur

d'onde K : fréquences $\omega_j(K)$ et vecteurs propres $e_\alpha(k|K_j)$ (Laval, 1954)

$$P_1 = 2\pi^2 \frac{\hbar^2 X^2}{\epsilon \mu_0} \sum_{j=1}^{3r} \frac{1}{\omega_j(K)} \coth \left(\frac{\hbar \omega_j(K)}{2kT} \right) |\gamma(K_j)|^2$$

$$\text{avec } \gamma(K_j) = \sum_{k=1}^r \sum_{\alpha=1}^3 f_k H_k \left(\frac{\mu_0}{M_k} \right)^{1/2} \frac{X_\alpha}{X} e_\alpha(k|K_j) \exp[2\pi i \text{ OM.x}(k)]$$

$\hbar = h/2\pi$, h constante de Planck

ϵ nombre d'électrons du motif

$\mu_0 = \sum_k M_k$ masse du motif

k constante de Boltzmann

T température absolue

f_k facteur de diffusion de l'atome k

H_k facteur de Debye de l'atome k .

La mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 en plusieurs points homologues, c'est-à-dire pour des vecteurs de diffusion X différents mais des vecteurs d'ondes $K=MX$ équivalents, nous fournit des relations entre les caractéristiques des $3r$ ondes pilotées par le vecteur d'onde K . Dans le cas général, ces relations sont très complexes et le nombre de mesures de P_1 nécessaires est trop élevé pour que la méthode soit utilisable. On borne l'application de l'expression précédente au cas des ondes longitudinales pures et des ondes transversales pures ; en effet, si l'on place alors le vecteur diffusion X parallèlement aux vecteurs déplacements des atomes, la sommation sur les indices j , k et α se borne à r^2 termes au lieu de $9r^2$ dans le cas général ; seules r ondes contribuent au flux diffusé. Ce résultat est rigoureux dans le cas des ondes longitudinales, il n'est qu'approché dans le cas des ondes transversales. Compte-tenu des relations prévues par la dynamique du réseau, la mesure du pouvoir diffusant P_1 en un nombre limité de points suffit dans la pratique pour atteindre les caractéristiques des ondes concernées.

2.2 - Application au réseau hexagonal compact.

La maille élémentaire ne contenant que deux atomes identiques, l'expression du pouvoir diffusant thermique du premier ordre se simplifie :

$$\gamma(K_j) = 2fH \sum_{\alpha=1}^X \frac{X_\alpha}{X} \left[e_\alpha(1|K_j) + e_\alpha(2|K_j) \exp(2\pi i \text{ OM.x}(2)) \right]$$

De plus pour les ondes longitudinales pures et transversales pures les vecteurs déplacement des atomes sont parallèles, les modules des amplitudes complexes sont égaux et l'on peut écrire :

$$e(2|K_j) = e(1|K_j) \exp i \left[\tau(2|K_j) - \tau(1|K_j) \right] = e(1|K_j) \exp i \tau(K_j)$$

d'où :

$$\gamma(K_j) = 2fH \sum_{\alpha=1}^3 \frac{X_{\alpha}}{X} e_{\alpha}(1|K_j) \left[1 + \exp i \tau(K_j) \exp(2\pi i \text{ OM. } x(2)) \right]$$

Compte-tenu des considérations de la fin du paragraphe précédent, nous limiterons l'application de l'expression de P_1 aux ondes longitudinales pures et aux ondes transversales pures (paragraphe 1.3.3). Dans le cas des ondes longitudinales le vecteur diffusion sera pris dans la direction de la vibration et la sommation sur j se limitera aux deux termes associés à ces ondes. Dans le cas des ondes transversales, le vecteur diffusion sera pris le plus proche possible dans la direction de la vibration ; dans la sommation sur j les termes associés à ces deux ondes sont alors prépondérants, les autres termes sont considérés comme des corrections et on se borne à les estimer soit à partir des mesures effectuées sur les ondes longitudinales, soit à partir d'un modèle approché de la dynamique du réseau.

On a indiqué au Tableau IV les expressions des paramètres $\gamma(K_j)$ et des pouvoirs diffusants P_1 dans chacun des cas qu'il est possible d'étudier pour obtenir des informations directes sur la dynamique du réseau.

On constate que la mesure de P_1 pour deux vecteurs de diffusion correspondant à des vecteurs d'onde K analogues permet de déterminer les fréquences des deux ondes dans les cas 1, 2 et 3. De plus, dans le cas 1 et dans les cas particuliers 2' et 3', on obtient, suivant la valeur de n , la contribution d'un seul type d'onde : pour n pair on détermine directement la fréquence de l'onde acoustique et pour n impair la fréquence de l'onde optique.

Dans les autres cas (4, 5 et 6) la mesure de P_1 pour trois vecteurs de diffusion correspondant à des vecteurs d'onde K analogues permet de déterminer les fréquences des deux ondes et l'angle de phase τ . L'expérience montre que les valeurs de τ sont en général obtenues avec une forte incertitude et, en fait, on préfère utiliser les valeurs de τ déduites d'un modèle approché de la dynamique

T A B L E A U I V

Directions de							
K	e	$\tau(K_j)$	X	OM	$\frac{\gamma(K_j)}{\sqrt{2} f_H}$	$\frac{P_1 \in \mathcal{M}}{2\pi^2 \hbar X^2}$	
1	[0001]	[0001]	$0, \pi$	[000n+q]	[000n]	$1 \pm \exp(i\pi n)$	$\Omega_A [1 + \cos \pi n] + \Omega_O [1 - \cos \pi n]$
2	[0001]	[0110]	$0, \pi$	$\begin{smallmatrix} \# \\ [0n\bar{n}0] \end{smallmatrix}$		$1 \pm \exp(i 2\pi OM.X(2))$	$\Omega_A [1 + \cos 2\pi OM.X(2)] + \Omega_O [1 - \cos 2\pi OM.X(2)]$
2'				[033n+q]	[033n]	$1 \pm \exp(i \pi n)$	$\Omega_A [1 + \cos \pi n] + \Omega_O [1 - \cos \pi n]$
3	[1120]	[0001]	$0, \pi$	$\begin{smallmatrix} \# \\ [000n+q] \end{smallmatrix}$		$1 \pm \exp(i 2\pi OM.X(2))$	$\Omega_A [1 + \cos 2\pi OM.X(2)] + \Omega_O [1 - \cos 2\pi OM.X(2)]$
3'				[000n+q]	[000n]	$1 \pm \exp(i \pi n)$	$\Omega_A [1 + \cos \pi n] + \Omega_O [1 - \cos \pi n]$
4	[0110]	[0110]	$\tau, \tau + \pi$	[0n $\bar{n}$ 0]		$1 \pm \exp(i 2\pi OM.X(2))$	$\Omega_A [1 + \cos (\tau + 2\pi OM.X(2))]$ $+ \Omega_O [1 - \cos (\tau + 2\pi OM.X(2))]$
5		[0001]	$\tau, \tau + \pi$	$\begin{smallmatrix} \# \\ [000n] \end{smallmatrix}$			
6		[1120]	$\tau, \tau + \pi$	$\begin{smallmatrix} \# \\ [nn\bar{2}n0] \end{smallmatrix}$			
n entier						$\Omega_A = \frac{1}{\omega_A} \coth \frac{\hbar \omega_A}{2kT}$	
q compris entre $-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$						$\Omega_O = \frac{1}{\omega_O} \coth \frac{\hbar \omega_O}{2kT}$	

du réseau ; on se borne alors à la mesure de P_1 pour deux vecteurs de diffusion.

2.3 - Application au cadmium.

Le cadmium est un métal très absorbant, la longueur d'onde utilisée sera la longueur $\lambda_{K\alpha}$ du molybdène et on opérera par réflexion.

Pour évaluer le pouvoir diffusant du premier ordre il nous faut connaître le pouvoir diffusant par effet compton P_c et le pouvoir diffusant du second ordre, P_2 . Pour calculer P_2 , il nous faut auparavant connaître le facteur de diffusion atomique f et le facteur Debye Waller H . Nous allons donc calculer P_c , f , H et finalement P_2 .

2.3.1 - Calcul du pouvoir diffusant par effet compton P_c .

Le pouvoir diffusant par effet compton du cadmium n'a jamais été mesuré ni calculé. Pour l'évaluer, nous avons tracé, à la figure 2.3a les variations du pouvoir diffusant par effet compton P_c , pour différentes valeurs du vecteur de diffusion χ , en fonction du numéro atomique Z des éléments. Pour $Z = 48$ nous avons déterminé le pouvoir diffusant par effet compton P_c du cadmium et nous avons tracé la courbe représentative de la variation de P_c en fonction de χ à la figure 2.3b.

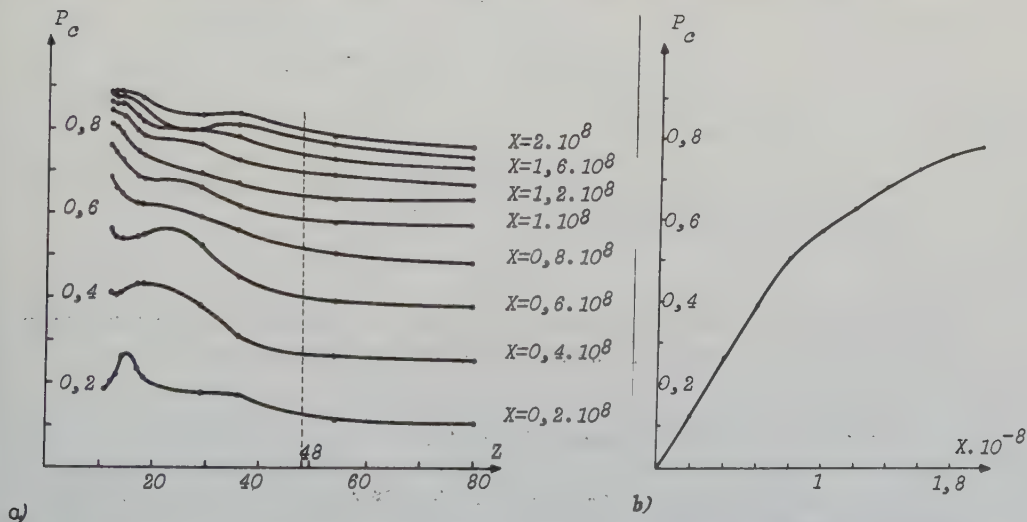


FIGURE 2.3 - Variation du pouvoir diffusant par effet compton :
a) en fonction du numéro atomique Z des éléments pour différentes valeurs du module du vecteur de diffusion χ . b) en fonction du module du vecteur de diffusion χ pour le numéro atomique $Z=48$.

2.3.2 - Calcul du facteur de diffusion atomique f .

Les valeurs du facteur de diffusion ont été calculées par Hanson et Herman (1964) par la méthode de Hartree, Fock, Slater. Ce calcul a été effectué en supposant l'atome libre. Le fait d'introduire cet atome dans un cristal et d'employer la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ du molybdène modifie légèrement les valeurs calculées. Nous avons reproduit à la figure 2.4 les valeurs du carré du module du facteur de diffusion $|f|^2$ en fonction du module du vecteur de diffusion X .

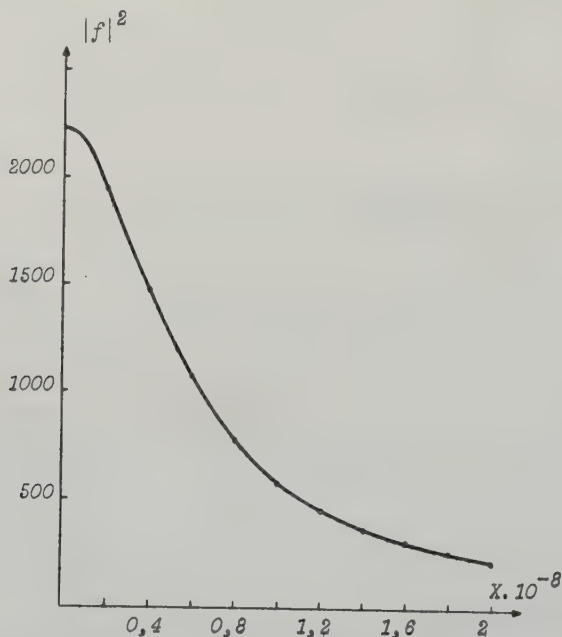


FIGURE 2.4 - Variation du carré du module du facteur de diffusion f en fonction du module du vecteur de diffusion X .

Nous avons choisi le carré du module car le facteur de diffusion atomique apparaît toujours sous cette forme dans les expressions de P_1 et P_2 .

2.3.3 - Calcul du facteur Debye-Waller H .

L'expression du facteur Debye Waller relatif à un atome (k) est donnée par (Laval, 1941) :

$$H_k = \exp \left[- \frac{\pi^2 h X^2}{M_0 N} \sum_K \sum_j \frac{1}{\omega(K_j)} \coth \left(\frac{\hbar \omega(K_j)}{2kT} \right) \cos^2 |X \cdot e(K_j)| \right]$$

A l'aide du modèle approché de la dynamique du réseau du cadmium du paragraphe 1.4.2, nous pouvons calculer toutes les caractéristiques des ondes associées au vecteur d'onde K lorsque l'extrémité de ce dernier occupe des positions régulièrement réparties à l'intérieur de la première zone de Brillouin ; nous avons effectué ce calcul à l'aide d'un ordinateur IBM 1130, en divisant la première zone en 80 parties égales ($N=80$).

Le cadmium étant un métal anisotrope, nous avons calculé le facteur Debye Waller pour les directions du vecteur de diffusion X coïncidant d'une part avec la direction $[0001]$, d'autre part avec une direction perpendiculaire, soit $[01\bar{1}0]$, soit $[11\bar{2}0]$. Généralement on calcule le facteur Debye Waller en fonction de la température de Debye θ_D à partir de la formule :

$$H = \exp - \left[\frac{X^2}{4} \cdot \frac{6h^2}{Mk \theta_D} \left(\frac{\psi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) \right]$$

où :

$$\psi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{u \, du}{e^u - 1}$$

avec $x = \frac{\theta_D}{T}$

En faisant intervenir l'anisotropie, cette formule devient :

$$H = \exp - \left[\frac{3h^2}{2Mk} \left[\frac{X_{\parallel}^2}{\theta_{D\parallel}} \left(\frac{\psi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) + \frac{X_{\perp}^2}{\theta_{D\perp}} \left(\frac{\psi(y)}{y} + \frac{1}{4} \right) \right] \right]$$

avec $x = \frac{\theta_{D\parallel}}{T}$ $y = \frac{\theta_{D\perp}}{T}$

$$X_{\parallel}^2 + X_{\perp}^2 = X^2$$

$$\frac{1}{3} \left(\frac{1}{\theta_{D\parallel}^2} + \frac{2}{\theta_{D\perp}^2} \right) = \frac{1}{\theta_D^2}$$

Des calculs du facteur de Debye Waller suivant la direction du vecteur de diffusion, on peut déduire la température de Debye associée au vecteur de diffusion lorsque celui-ci est parallèle à la direction $[0001]$, $\theta_{D\parallel}$, et la température de Debye associée au vecteur de diffusion ayant une direction perpendiculaire à la direction $[0001]$, $\theta_{D\perp}$. Nous pouvons également calculer la température de Debye globale θ_D . Nous avons comparé au Tableau V nos résultats aux valeurs déterminées expérimentalement par la mesure de la dilatation thermique, de l'inten-

sité des raies de Debye-Scherrer, de la chaleur spécifique à basse température et encore des constantes élastiques.

T A B L E A U V

Auteurs	$\theta_{D//}$	$\theta_{D\perp}$	θ_D global	Moyen d'étude
Gruneisen et Goens (1924)	160	214		Dilatation thermique
Brindley (1938)	107	164,5		Clichés Debye-Scherrer
Samoïlov (1952)			300	Chaleur spécifique
			à 12°K → 126	
Craig et Krier (1953)			à 100°K → 170	" "
			à 300°K → 228	
Smith et Wolcott (1956)			188	Chaleur spécifique
Srinivasan (1958)			189	" "
Garland et Silverman (1960)			213	Constantes élastiques
Douglas et Martin (1961)			204	Chaleur spécifique
Rajdev et Whitmore (1962)			219,4	" "
Présent travail	163	224,7	197,5	Spectre de fréquences

Les valeurs obtenues suivant la direction [0001] du vecteur de diffusion et suivant la direction perpendiculaire sont en bon accord avec celles de Gruneisen et Goens (1924) ; d'autre part, la valeur de la température de Debye déterminée pour l'ensemble du spectre se situe bien entre les différentes valeurs expérimentales.

Nous nous proposons, à la fin de ce travail, de justifier à posteriori ces valeurs en les calculant à partir du nouveau spectre de fréquences déduit des mesures de diffusion des rayons X.

2.3.4 - Calcul du pouvoir diffusant du second ordre P_2 .

Nous disposons des éléments nécessaires pour calculer le pouvoir diffusant du second ordre. Le modèle approché de la dynamique du réseau (paragraphe 1.4.2) nous donne toutes les caractéristiques des ondes et nous venons, par ailleurs, de calculer le facteur Debye-Waller. On trouvera dans l'Annexe 3 l'expression littérale du pouvoir diffusant du second ordre.

2.3.5 - Zones d'étude.

Nous avons intérêt à ce que le pouvoir diffusant du premier ordre soit connu avec la plus grande précision possible ; cela signifie que P_1 soit le plus grand possible et P_2 le plus petit possible. Le pouvoir diffusant du premier ordre est proportionnel au produit $(Xf_H)^2$ alors que le pouvoir diffusant du second ordre est proportionnel au produit $(X^2f_H)^2$. Les variations de ces deux produits en fonction du vecteur de diffusion X , exposées aux figures 2.5 a et b pour une température de 88° K , nous permettent de choisir les zones d'études les plus favorables pour le vecteur diffusion dirigé suivant la direction $[0001]$ et toute autre direction perpendiculaire à $[0001]$.

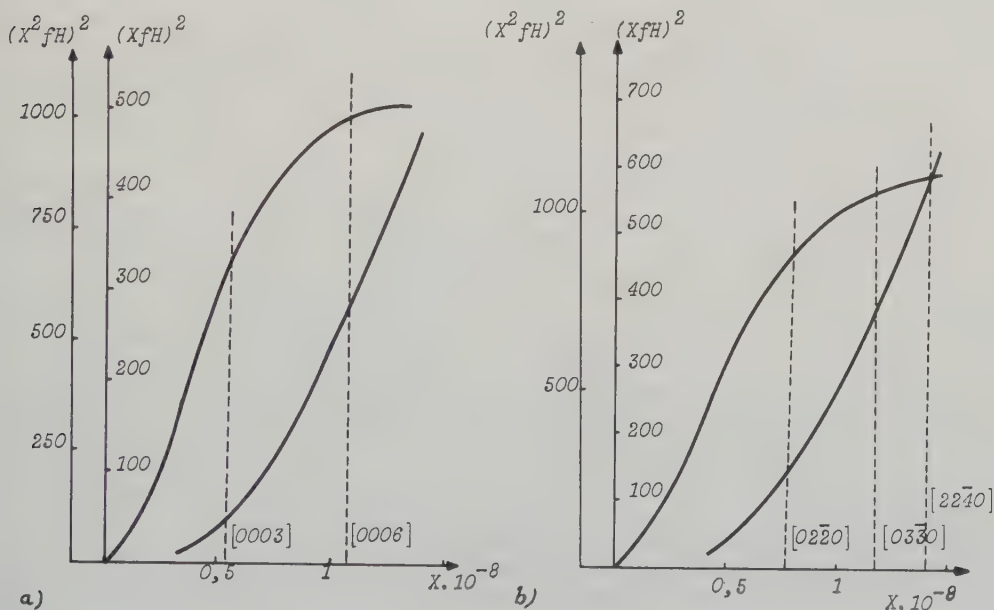


FIGURE 2.5 - Variation des produits $(Xf_H)^2$ et $(X^2f_H)^2$ en fonction de X
a) X dirigé parallèlement à la direction $[0001]$
b) X dirigé perpendiculairement à la direction $[0001]$

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Après un rapide rappel des conditions expérimentales, nous indiquons quelles sont les zones à explorer dans le réseau réciproque qui permettent une étude aussi précise et complète que possible des caractéristiques des ondes polarisées rectilignement et se propageant dans le cristal. Nous montrons à la figure 3.1 une vue de l'ensemble du réseau réciproque où sont effectuées les mesures de diffusion des rayons X. Nous calculerons ensuite les caractéristiques

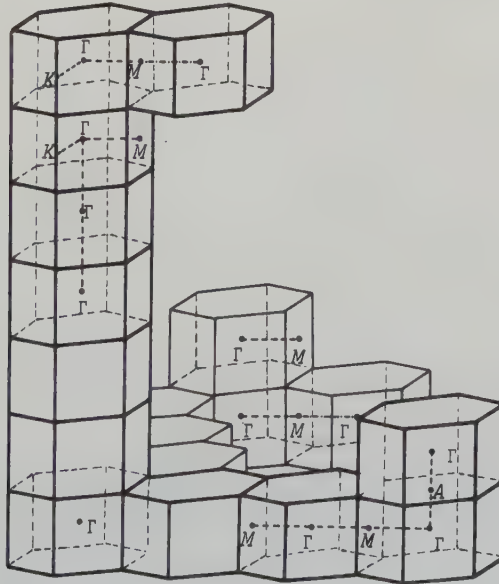


FIGURE 3.1 - Zones d'étude dans le réseau réciproque. L'extrémité du vecteur de diffusion $\mathbf{X}$ se déplace le long des lignes en pointillé.

des ondes polarisées rectilignement qui se propagent dans le cristal et nous commenterons les résultats.

3.1 - Dispositif expérimental.

Les monocristaux sont fabriqués à partir de cadmium de pureté 99,9988 (*Johnson-Matthey*) par la méthode de Bridgman. Le cadmium fondu sous vide dans une éprouvette en pyrex de diamètre intérieur 14 millimètres, est amené dans un gradient thermique de l'ordre de $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ et à la vitesse de $1\text{cm}/\text{heure}$ depuis la température de 450°C jusqu'à la température ambiante.

Nous orientons les différents échantillons à l'aide de clichés de Laue puis nous les taillons et les polissons chimiquement. Après examen au microscope métallographique, nous ne conservons que les échantillons non maclés qui permettent une superposition des différents clichés de Laue pris en plusieurs points de leur surface. Ensuite nous étudions ces échantillons sur un spectromètre et nous ne conservons que ceux qui nous donnent une largeur de raie de diffraction minimale. Une étude ultérieure nous montre que les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du molybdène sont toujours très nettement séparées. La figure 3.2 nous donne une vue d'ensemble du spectromètre qui a servi à nos mesures.

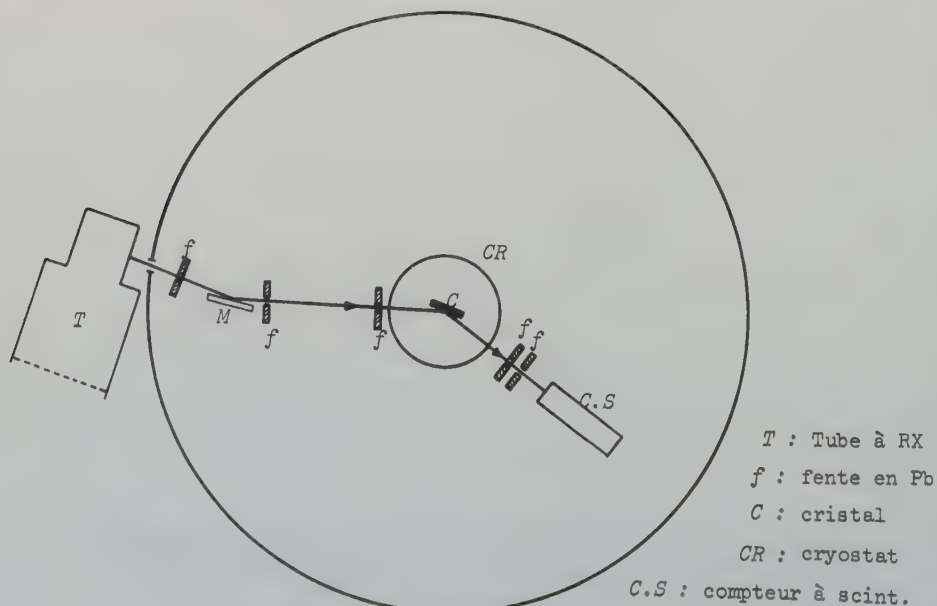


FIGURE 3.2 - Spectromètre

Le cristal est placé dans le cryostat décrit à la figure 3.3 ; celui-ci est rempli d'azote liquide.

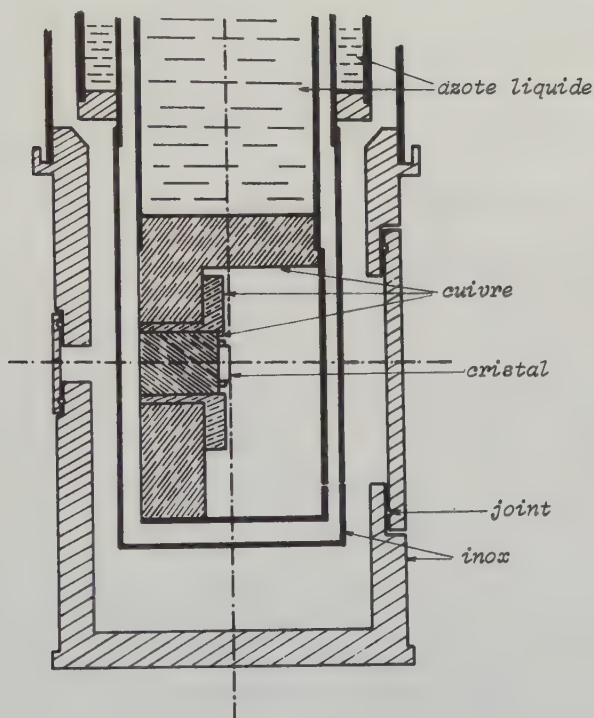


FIGURE 3.3 - Cryostat vu en coupe

La température de l'échantillon, mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan avec une source froide constituée par de l'azote liquide, a été trouvée égale à $88^{\circ}\text{K} \pm 1^{\circ}\text{K}$.

La longueur d'onde du rayonnement incident est $\lambda_{K_{\alpha}}$ du molybdène et la tension excitatrice du tube à rayons X ne dépasse pas 32 KV de façon à ne pas obtenir l'harmonique $\lambda/2$.

Le faisceau incident de rayons X a une divergence horizontale de $17'$, celle du faisceau diffusé de $1^{\circ}09'$ alors que la divergence verticale du faisceau diffusé est de $19'$.

Pour mesurer le flux incident de rayons X, on réduit son intensité à l'aide d'un absorbant constitué par 4 feuilles de nickel dont le coefficient d'absorption global est $(2,83 \pm 0,03)10^{-5}$. L'intensité du faisceau incident sera mesurée avant et après chaque mesure de l'intensité diffusée par le cristal.

3.2 - Etude des ondes longitudinales se propageant suivant la direction [0001].

3.2.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.

Comme nous l'avons prévu au cas 1 du Tableau IV du paragraphe 2.2, il nous suffit de mesurer le pouvoir diffusant dans une zone entourant le noeud M d'indice $[000n]$, où n est impair, c'est-à-dire pour les noeuds $[0001]$, $[0003]$, $[0005]$, $[0007]$,... afin de déterminer les fréquences des ondes optiques et dans une zone où n est pair, c'est-à-dire pour les noeuds $[0002]$, $[0004]$, $[0006]$,... afin de déterminer les fréquences des ondes acoustiques.

D'après la figure 2.5.a du paragraphe 2.3.5, il est évident que les mesures doivent être effectuées entre les noeuds $[0003]$ et $[0006]$. Près du noeud $[0003]$, P_2 sera petit et pratiquement négligeable alors que près du noeud $[0006]$ P_1 sera un peu plus important, mais P_2 ne sera plus négligeable, tout en restant encore petit par rapport à P_1 .

3.2.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .

Pour étudier les fréquences des ondes optiques, nous avons déplacé l'extrémité du vecteur de diffusion χ depuis le noeud $[0003]$ jusqu'au point $[000\frac{7}{2}]$, puis nous avons déplacé l'extrémité du vecteur de diffusion du point $[0007/2]$ au noeud $[0004]$ pour étudier les fréquences des ondes acoustiques. A titre de vérification, nous avons déplacé ensuite l'extrémité du vecteur de diffusion entre le noeud $[0004]$ et $[0005]$. Nous donnons au Tableau VI les résultats de nos mesures et de nos calculs.

T A B L E A U VI

M	$\frac{X}{\alpha_3^*}$	$\frac{2K}{\alpha_3^*}$	P_g	P_c	P_2	P_1	$\nu_A \cdot 10^{-12} s^{-1}$	$\nu_O \cdot 10^{-12} s^{-1}$
0003	3	0	1,01	0,36	0,03	0,62		2,92
	3,1	0,2	1,08	0,37	0,03	0,68		2,84
	3,2	0,4	1,15	0,38	0,03	0,73		2,76
	3,3	0,6	1,24	0,39	0,04	0,81		2,65
	3,4	0,8	1,55	0,40	0,04	1,10		2,26
	3,5	1,0	2,11	0,42	0,05	1,64	1,84	1,84
	3,6	0,8	3,10	0,43	0,06	2,61	1,46	
	3,7	0,6	4,96	0,44	0,07	4,44	1,11	
	3,8	0,4	11,10	0,45	0,08	10,5	0,77	
	3,9	0,2						
0004	4	0						
	4,2	0,4	11,5	0,49	0,11	10,9	0,77	
	4,3	0,6	6,19	0,50	0,11	5,58	1,04	
	4,8	0,4	1,60	0,54	0,10	0,96		2,78
	4,9	0,2	1,54	0,54	0,10	0,89		2,91
0005	5	0	1,54	0,55	0,11	0,88		2,94

Lorsque l'extrémité du vecteur de diffusion se trouve sur les noeuds [0003] et [0005] nous obtenons un pic de diffusion dû aux réflexions indirectes. Nous avons extrapolé les valeurs du pouvoir diffusant en ces points afin d'obtenir les fréquences optiques correspondant au vecteur d'onde nul.

3.2.3 - Calcul des fréquences.

De la mesure du pouvoir diffusant du premier ordre nous tirons immédiatement les valeurs des fréquences acoustiques et optiques, celles-ci sont rassemblées au Tableau VI. Nous avons reporté à la figure 3.7.a les valeurs de ces fréquences pour différentes valeurs du module du vecteur d'onde. Nous pouvons remarquer la bonne concordance des valeurs des fréquences pour les mesures effectuées dans des zones différentes.

3.3 - Etude des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[01\bar{1}0]$ et se propageant suivant la direction $[0001]$.

3.3.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.

Nous avons à traiter le cas 2' décrit au paragraphe 2.2 et exposé au Tableau IV. Le problème est simplifié si nos mesures sont effectuées entre le noeud $[03\bar{3}0]$ et $[03\bar{3}1]$. Le repérage sur la figure 2.5.b de la distance du noeud $[03\bar{3}0]$ à l'origine du réseau réciproque montre que nous sommes près du maximum de la courbe $(X_{FH})^2$; nous sommes donc dans de très bonnes conditions d'étude.

3.3.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .

L'extrémité du vecteur diffusion X est déplacée depuis le noeud $[03\bar{3}0]$ jusqu'au point $[03\bar{3}\frac{1}{2}]$ ce qui permet de déterminer les fréquences des ondes acoustiques, l'étude est ensuite poursuivie depuis le point $[03\bar{3}\frac{1}{2}]$ jusqu'au noeud $[03\bar{3}1]$ pour la détermination des fréquences optiques. Nous avons rassemblé tous les résultats de nos mesures au Tableau VII.

3.3.3 - Calcul des fréquences.

Nous soustrayons au pouvoir diffusant du premier ordre la contribution due aux ondes longitudinales se propageant suivant la direction $[0001]$ (paragraphe 3.2), le calcul des fréquences acoustiques et optiques est alors immédiat. Les valeurs des fréquences pour différentes valeurs du module du vecteur d'onde sont reportées à la figure 3.8.a.

T A B L E A U VII

M	$\frac{\chi \cdot a_3^*}{a_3^*}$	$\frac{2K}{a_3^*}$	P_g	P_c	P_2	P_1	$\nu_A \cdot 10^{-12} s^{-1}$	$\nu_O \cdot 10^{-12} s^{-1}$
0330	0	0						
	0,1	0,2						
	0,2	0,4	16,6	0,63	0,37	15,6	0,70	
	0,3	0,6	10,79	0,63	0,33	9,83	0,89	
	0,4	0,8	7,93	0,63	0,29	7,02	1,05	
	0,5	1	6,43	0,63	0,24	5,56	1,18	1,18
	0,6	0,8	5,57	0,63	0,19	4,75		1,29
	0,7	0,6	4,92	0,63	0,17	4,13		1,38
	0,8	0,4	4,69	0,63	0,16	3,91		1,42
	0,9	0,2	4,47	0,63	0,16	3,68		1,46
0331	1	0	4,26	0,63	0,15	3,47		1,50

La fréquence optique pour le vecteur d'onde nul n'est connue que par extrapolation car nous avons également un phénomène de réflexion indirecte lorsque l'extrémité du vecteur de diffusion χ se trouve sur le noeud $[03\bar{3}1]$ de facteur de structure nul.

3.4 - Etude des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[0001]$ et se propageant suivant la direction $[11\bar{2}0]$.

3.4.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.

Pour cette étude nous nous reportons au cas 3' du Tableau IV. Les zones d'étude optimum se situent autour des noeuds $[0005]$ et $[0006]$, le produit $(\chi f_H)^2$ est ainsi près du maximum (figure 2.5.a) et l'angle α formé par le faisceau incident et la face du cristal n'est jamais inférieur à 10° .

T A B L E A U V I I I

M	$\frac{3X \cdot (a_1^* + a_2^*)}{ a_1^* + a_2^* }$	$\frac{3K}{ a_1^* + a_2^* }$	P_g	P_c	P_2	P_1	$\nu_A \cdot 10^{-12} s^{-1}$	$\nu_O \cdot 10^{-12} s^{-1}$
0005	0	0	1,58	0,55	0,11	0,92		
	0,1	0,1	1,57	0,55	0,10	0,92		2,87
	0,2	0,2	1,60	0,55	0,10	0,95		2,82
	0,3	0,3	1,68	0,55	0,09	1,04		2,68
	0,4	0,4	1,80	0,55	0,09	1,17		2,51
	0,5	0,5	1,98	0,55	0,09	1,34		2,31
	0,6	0,6	2,26	0,55	0,09	1,62		2,08
	0,7	0,7	2,65	0,56	0,10	1,99		1,85
	0,8	0,8	3,19	0,56	0,11	2,53		1,62
	0,9	0,9	3,77	0,56	0,11	3,10		1,45
	1	1	4,09	0,56	0,11	3,41		1,38
0006	0	0						
	0,1	0,1						
	0,2	0,2	17,0	0,61	0,21	16,2	0,64	
	0,3	0,3	12,7	0,61	0,20	11,9	0,76	
	0,4	0,4	10,55	0,61	0,19	9,76	0,84	
	0,5	0,5	9,19	0,61	0,19	8,40	0,90	
	0,6	0,6	8,06	0,61	0,19	7,26	0,98	
	0,7	0,7	7,08	0,61	0,19	6,28	1,04	
	0,8	0,8	6,24	0,61	0,19	5,44	1,12	
	0,9	0,9	5,49	0,61	0,18	4,70	1,21	
	1	1	4,81	0,61	0,18	4,02	1,31	

3.4.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .

L'extrémité du vecteur de diffusion X sera déplacée depuis le noeud [0005] jusqu'au point $[\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3} 5]$ pour l'étude des fréquences optiques et depuis le noeud [0006] jusqu'au point $[\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3} 6]$ pour l'étude des ondes acoustiques. Les résultats des mesures et des calculs sont rassemblés au Tableau VIII.

3.4.3 - Calcul des fréquences.

Nous devons soustraire au pouvoir diffusant du premier ordre la contribution due aux ondes longitudinales se propageant suivant la direction $[11\bar{2}0]$; en fait, ces ondes sont polarisées elliptiquement, leur contribution au flux diffusé est ainsi mal connue; les fréquences que nous calculons ne sont pas connues avec une grande précision. Nous avons cependant reporté, à la figure 3.7.c, les valeurs des fréquences pour différentes valeurs du module du vecteur d'onde.

La théorie des groupes nous donne une seule valeur de fréquence au point K de la première zone de Brillouin. D'après ce que nous venons de dire précédemment, il n'est pas étonnant de trouver 2 valeurs différentes de fréquences puisque les mesures sont effectuées en 2 points différents du réseau réciproque; l'écart est cependant faible et reste dans le domaine des incertitudes expérimentales.

3.5 - Etude des ondes longitudinales se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$.

3.5.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.

D'après la figure 2.5.b du paragraphe 2.3.5, nous pouvons étudier les vibrations longitudinales dans une zone s'étendant du noeud $[02\bar{2}0]$ au noeud $[03\bar{3}0]$, les mesures devant être faites à chaque fois en 2 points homologues du réseau réciproque si l'on connaît l'angle de déphasage $\tau(K_j)$ entre les vibrations des 2 atomes du motif.

3.5.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .

Nous utilisons les résultats de notre modèle approché de la dynamique du réseau du cadmium du paragraphe 1.4.2 pour calculer la valeur de l'angle de

déphasage $\tau(K_j)$ en fonction du module du vecteur d'onde K , la courbe représentative est tracée à la figure 3.10.a.

A la figure 3.4 nous avons représenté les variations de $1+\cos[\tau(K_j)+2\pi OM.x(2)]$ et de $1-\cos[\tau(K_j)+2\pi OM.x(2)]$ qui indiquent respectivement la contribution des ondes acoustiques et des ondes optiques au flux diffusé en fonction du module du vecteur d'onde K .

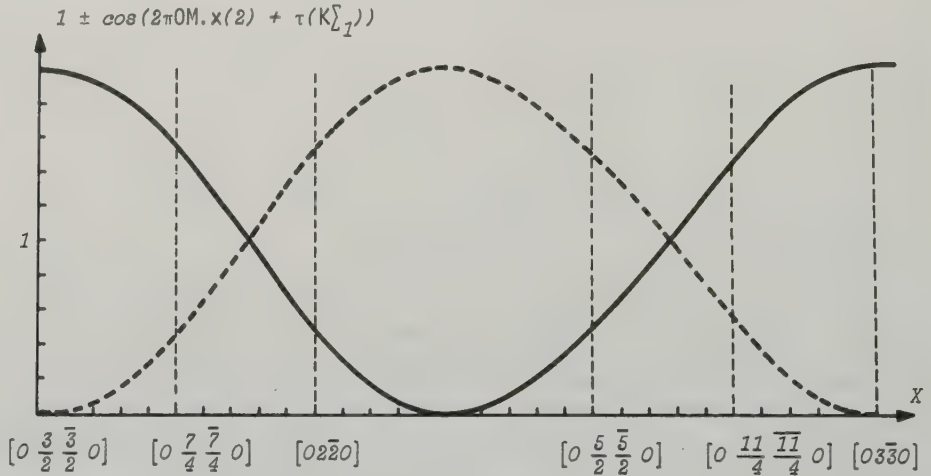


FIGURE 3.4 - Variations de $1 \pm \cos[\tau(K_j) + 2\pi OM.x(2)]$ en fonction de K pour les ondes longitudinales se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$

— signe +
 ---- signe -

Nous voyons que nous pouvons étudier avec le plus de précision les vibrations acoustiques pour l'extrémité du vecteur de diffusion se déplaçant du point $[0 \frac{3}{2} \frac{3}{2} 0]$ au point $[0 \frac{7}{4} \frac{7}{4} 0]$, puis du point $[0 \frac{11}{4} \frac{11}{4} 0]$ au noeud $[03\bar{3}0]$ et les vibrations optiques pour l'extrémité du vecteur de diffusion se déplaçant du noeud $[02\bar{2}0]$ au point $[0 \frac{5}{2} \frac{5}{2} 0]$.

Les résultats des mesures sont reportés au Tableau IX.

T A B L E A U IX

M	$\frac{2X}{a_2^*}$	$\frac{2K}{a_2^*}$	P_g	P_c	P_2	P_1	$v_A \cdot 10^{-12} s^{-1}$	$v_O \cdot 10^{-12} s^{-1}$
	3	1	0,69	0,39	0,01	0,30	5,09	6,33
	3,1	0,9	0,73	0,40	0,01	0,33	4,88	6,37
	3,2	0,8	0,81	0,41	0,01	0,39	4,38	5,84
	3,3	0,7	0,89	0,42	0,01	0,45	3,99	5,00
	3,4	0,6	0,98	0,44	0,02	0,53	3,64	4,30
	3,5	0,5	1,18	0,45	0,02	0,73	2,94	3,80
	----	----	----	----	----	----	----	----
0220	4	0						
	4,1	0,1						
	4,2	0,2	2,94	0,52	0,06	2,37	1,37	1,74
	4,3	0,3	1,84	0,53	0,05	1,27	1,78	2,46
	4,4	0,4	1,36	0,54	0,04	0,78	2,36	3,26
	4,5	0,5	1,20	0,54	0,04	0,62	2,93	3,79
	4,6	0,6	1,11	0,55	0,04	0,52	3,62	4,30
	4,7	0,7	1,04	0,56	0,04	0,44	3,99	5,00
	4,8	0,8	0,97	0,56	0,04	0,37	4,38	5,84
	4,9	0,9	0,95	0,57	0,04	0,34	4,88	6,37
	5	1	0,96	0,57	0,04	0,35	5,09	6,33
	----	----	----	----	----	----	----	----
	5,4	0,6	1,31	0,59	0,06	0,66	3,62	4,30
	5,5	0,5	1,59	0,60	0,07	0,92	2,93	3,79
	5,6	0,4	2,08	0,61	0,08	1,39	2,36	3,26
	5,7	0,3	3,13	0,61	0,11	2,41	1,78	2,46
	5,8	0,2	4,89	0,62	0,15	4,12	1,37	1,74
	5,9	0,1						
0330	6	0						

3.5.3 - Calcul des fréquences.

Nous avons à résoudre pour chaque valeur du module du vecteur d'onde un système de 2 équations à 2 inconnues où l'une de ces inconnues joue toujours un rôle prépondérant vis-à-vis de l'autre. Le résultat de nos calculs se trouve également reporté dans le Tableau IX. Nous avons reporté à la figure 3.8.b les valeurs des fréquences pour différentes valeurs du module du vecteur d'onde.

Pour le module du vecteur d'onde K égal à $0,5 \frac{a_2^*}{2}$ nous avons effectué des mesures en 3 points homologues, respectivement pour l'extrémité du vecteur de diffusion se trouvant sur les points $[0 \frac{7}{4} \frac{7}{4} 0]$, $[0 \frac{9}{4} \frac{9}{4} 0]$ et $[0 \frac{11}{4} \frac{11}{4} 0]$, nous avons fait de même pour le module du vecteur d'onde K égal à $0,6 \frac{a_2^*}{2}$. Dans les deux cas les valeurs des fréquences calculées sont en très bon accord.

3.5.4 - Calcul du déphasage.

Nous nous proposons de vérifier directement les valeurs de l'angle de déphasage $\tau(K_j)$ déduites de notre modèle approché de dynamique du réseau ; nous devons alors connaître le pouvoir diffusant du premier ordre en 3 points homologues du réseau réciproque. La troisième série de mesures sera faite en déplaçant l'extrémité du vecteur de diffusion X du point $[0 \frac{5}{2} \frac{5}{2} 1]$ au noeud $[03\bar{3}1]$.

Nous avons reporté sur la figure 3.10.a le résultat de nos mesures. Malgré l'imprécision des valeurs calculées à partir des mesures expérimentales, nos résultats confirment cependant très bien les valeurs calculées à partir de notre modèle approché de dynamique du réseau et permettent de conclure à un angle de déphasage entre les vibrations acoustiques des 2 atomes du motif de -120° au point M de la première zone de Brillouin, alors que la théorie des groupes nous laissait deux possibilités : $+60^\circ$, -120° (paragraphe 1.3.3).

3.6 - Etude des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[0001]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$.

3.6.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.

Comme nous l'avons prévu au cas 5 du Tableau IV, nous devons faire chaque mesure en 2 points homologues du réseau réciproque si nous adoptons les valeurs de l'angle de déphasage $\tau(K_j)$ déduites de notre modèle approché de dyna-

mique du réseau. D'après la figure 2.5.b du paragraphe 2.3.5 nous travaillerons dans les zones entourant les noeuds [0005] et [0006].

3.6.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .

Nous avons tracé à la figure 3.10.b la courbe représentant la variation de l'angle de déphasage $\tau(K_j)$ en fonction du module du vecteur d'onde K et à la figure 3.5 les courbes représentant les variations de $1 + \cos[\tau(K_j) + 2\pi OM.x(2)]$ et de $1 - \cos[\tau(K_j) + 2\pi OM.x(2)]$ en fonction de K .

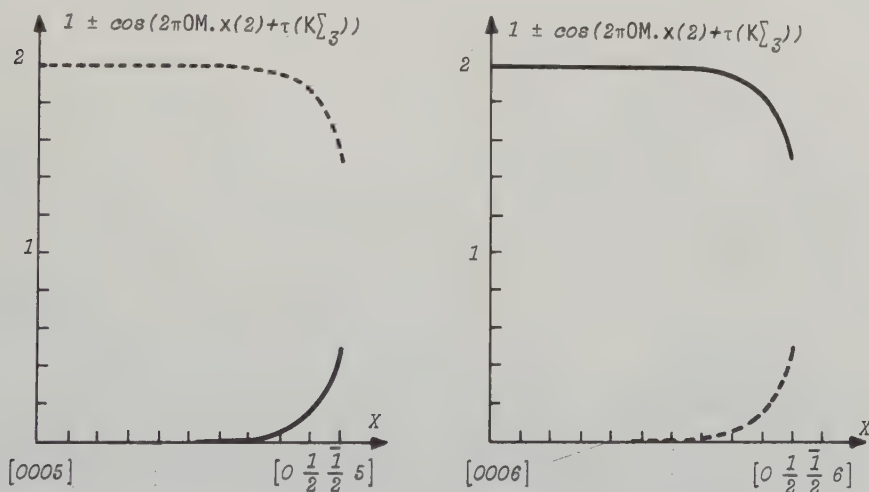


FIGURE 3.5 - Variations de $1 \pm \cos[\tau(K_j) + 2\pi OM.x(2)]$ en fonction de K pour les ondes polarisées parallèlement à la direction [0001] et se propageant suivant la direction [0110]

— signe +
 ---- signe -

La contribution au flux diffusé proviendra principalement des ondes optiques dans la zone entourant le noeud [0005] et des ondes acoustiques dans la zone entourant le noeud [0006]. L'extrémité du vecteur de diffusion est ainsi déplacée du noeud [0005] au point $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 5]$, puis du noeud [0006] au point $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 6]$. Les résultats de nos mesures sont reportés au Tableau X.

T A B L E A U X

M	$\frac{2X \cdot a_2^*}{a_2^*}$	$\frac{2K}{a_2^*}$	P_g	P_c	P_2	P_1	$v_A \cdot 10^{-12} s^{-1}$	$v_O \cdot 10^{-12} s^{-1}$
0005	0	0	1,56	0,55	0,11	0,90	0	2,94
	0,1	0,1	1,54	0,55	0,11	0,88		
	0,2	0,2	1,52	0,55	0,11	0,86	0,60	2,98
	0,3	0,3	1,57	0,55	0,11	0,91	0,74	2,90
	0,4	0,4	1,64	0,55	0,11	0,98	0,84	2,77
	0,5	0,5	1,79	0,55	0,11	1,13	0,90	2,55
	0,6	0,6	1,97	0,55	0,11	1,31	0,98	2,35
	0,7	0,7	2,19	0,56	0,11	1,52	1,06	2,18
	0,8	0,8	2,43	0,56	0,12	1,76	1,16	2,02
	0,9	0,9	2,70	0,56	0,12	2,02	1,26	1,91
	1	1	3,04	0,56	0,12	2,36	1,33	1,87
	---	---	----	----	----	----	----	----
0006	0	0						
	0,1	0,1						
	0,2	0,2	19,5	0,60	0,25	18,6	0,60	2,98
	0,3	0,3	13,3	0,60	0,24	12,4	0,74	2,90
	0,4	0,4	10,6	0,61	0,23	9,8	0,84	2,77
	0,5	0,5	9,28	0,61	0,22	8,45	0,90	2,55
	0,6	0,6	8,01	0,61	0,21	7,19	0,98	2,35
	0,7	0,7	6,84	0,61	0,21	6,03	1,06	2,18
	0,8	0,8	5,78	0,61	0,20	4,97	1,16	2,02
	0,9	0,9	4,95	0,61	0,20	4,14	1,26	1,91
	1	1	4,24	0,61	0,19	3,44	1,33	1,87

3.6.3 - Calcul des fréquences.

La résolution du système de 2 équations à 2 inconnues nous donne les valeurs des fréquences acoustiques et optiques. Ces valeurs sont reportées à la figure 3.7.b en fonction de différentes valeurs du module du vecteur d'onde K .

3.6.4 - Calcul du déphasage.

Si nous voulons, comme au paragraphe 3.5.4. précédent, vérifier la valeur de l'angle de déphasage $\tau(K_j)$, il nous faut effectuer une troisième série de mesures ; celles-ci ont été faites pour l'extrémité du vecteur de diffusion se déplaçant du point $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 6]$ au noeud $[01\bar{1}6]$.

Nous avons reporté sur la figure 3.10.b les résultats de nos mesures. Il y a superposition complète entre les valeurs calculées à partir des résultats expérimentaux et celles calculées à partir du modèle approché de dynamique du réseau. Ce très bon accord est certainement dû au fait que les fréquences acoustiques et optiques sont nettement distinctes et qu'ainsi la précision sur l'angle calculé à partir des résultats expérimentaux est bonne car ces derniers sont également très différents.

3.7 - Etude des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$.

3.7.1 - Positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque.

Comme pour les cas 4 et 5 du Tableau IV, pour traiter le cas 6 nous devons mesurer le pouvoir diffusant en 2 points homologues du réseau réciproque, si l'on connaît la valeur de l'angle de déphasage $\tau(K_j)$.

D'après la figure 2.5.b du paragraphe 2.3.5, nous voyons que lorsque l'extrémité du vecteur de diffusion avoisine le noeud $[22\bar{4}0]$, la courbe $(X_{FH})^2$ est proche de son maximum, nous sommes donc dans de bonnes conditions de mesure.

3.7.2 - Mesure du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .

La valeur de l'angle de déphasage $\tau(K_j)$ est toujours tirée de notre modèle approché de dynamique du réseau du paragraphe 1.4.2, et la figure 3.10.c nous donne les variations de cet angle en fonction du module du vecteur d'onde. La figure 3.6 où nous avons représenté les variations de $1 + \cos[\tau(K_j) + 2\pi OM.X(2)]$ et $1 - \cos[\tau(K_j) + 2\pi OM.X(2)]$ en fonction du module du vecteur d'onde nous montre les contributions au flux diffusé des ondes acoustiques et optiques pour les différentes positions de l'extrémité du vecteur de diffusion X . C'est ainsi que l'extrémité du vecteur de diffusion sera déplacée du

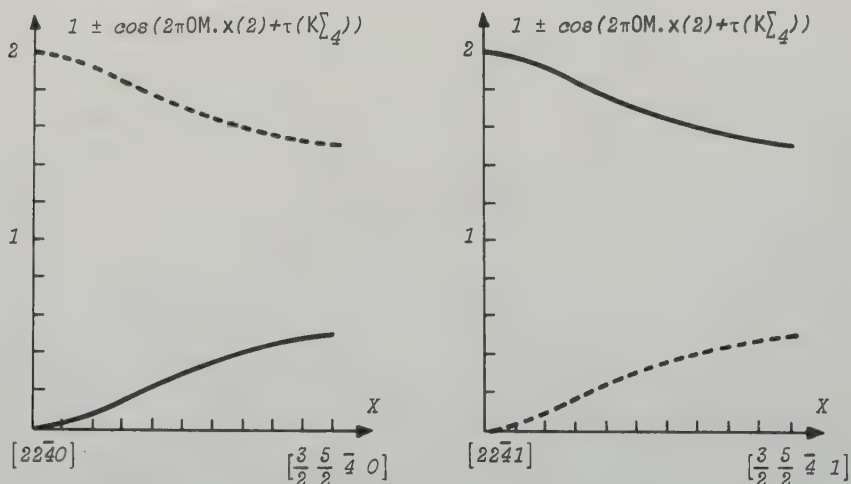


FIGURE 3.6 - Variations de $1 \pm \cos[\tau(K_j) + 2\pi OM.X(2)]$ en fonction de K pour les ondes polarisées parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$

— signe +
 --- signe -

noeud $[22\bar{4}0]$ au point $[\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, 4, 0]$, puis du noeud $[22\bar{4}1]$ au point $[\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, 4, 1]$, les résultats de nos mesures sont indiqués au Tableau XI.

T A B L E A U X I

M	$\frac{2 \cdot (\alpha_2^* - \alpha_1^*)}{\alpha_2^*}$	$\frac{2K}{\alpha_2^*}$	P_g	P_c	P_2	P_1	$v_A \cdot 10^{-12} s^{-1}$	$v_O \cdot 10^{-12} s^{-1}$
2240	0	0						
	0,1	0,1						
	0,2	0,2	11,6	0,68	0,29	10,7	0,86	1,55
	0,3	0,3	6,62	0,68	0,22	5,73	1,16	1,60
	0,4	0,4	4,62	0,68	0,18	3,77	1,45	1,68
	0,5	0,5	3,48	0,68	0,15	2,65	1,78	1,82
	0,6	0,6	2,86	0,68	0,13	2,05	1,91	2,08
	0,7	0,7	2,58	0,68	0,12	1,68	2,05	2,36
	0,8	0,8	2,39	0,68	0,12	1,59	2,25	2,38
	0,9	0,9	2,34	0,68	0,11	1,55	2,34	2,40
	1	1	2,28	0,68	0,11	1,50	2,40	2,48
	---	---	---	---	---	---	---	---
2241	0	0						
	0,1	0,1						
	0,2	0,2	4,58		0,17	3,73	0,86	1,55
	0,3	0,3	4,29		0,16	3,45	1,16	1,60
	0,4	0,4	3,87		0,15	3,04	1,45	1,68
	0,5	0,5	3,38		0,14	2,57	1,78	1,82
	0,6	0,6	3,08		0,13	2,27	1,91	2,08
	0,7	0,7	2,77		0,12	1,97	2,05	2,36
	0,8	0,8	2,51		0,12	1,70	2,25	2,38
	0,9	0,9	2,41		0,12	1,61	2,34	2,40
	1	1	2,29		0,12	1,49	2,40	2,48

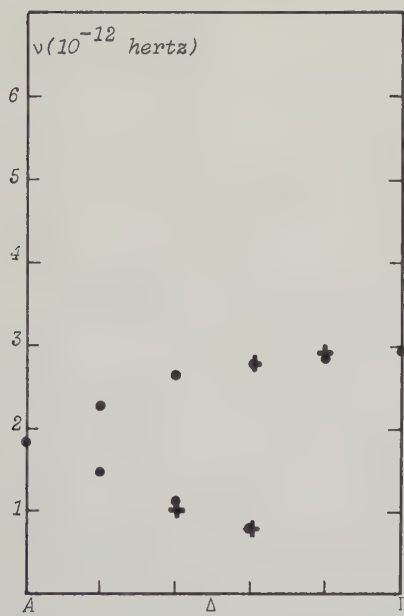
3.7.3 - Calcul des fréquences.

Comme dans les deux cas 4 et 5 précédents du Tableau IV, la résolution du système de 2 équations à 2 inconnues nous donne les valeurs des fréquences acoustiques et optiques. Ces valeurs sont reportées à la figure 3.9 en fonction de différentes valeurs du module du vecteur d'onde K . Nous pouvons remarquer le faible écart entre les valeurs des fréquences acoustiques et des fréquences optiques pour le module du vecteur d'onde supérieur à $0,3 \alpha_2^*/2$.

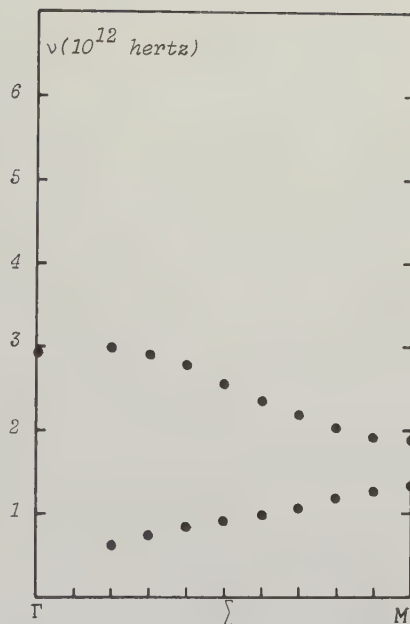
3.7.4 - Calcul du déphasage.

Pour calculer expérimentalement la valeur de l'angle de déphasage $\tau(K_j)$ nous ferons notre troisième série de mesures en déplaçant l'extrémité du vecteur de diffusion du point $[\frac{3}{2} \frac{5}{2} 4 0]$ au noeud $[1340]$.

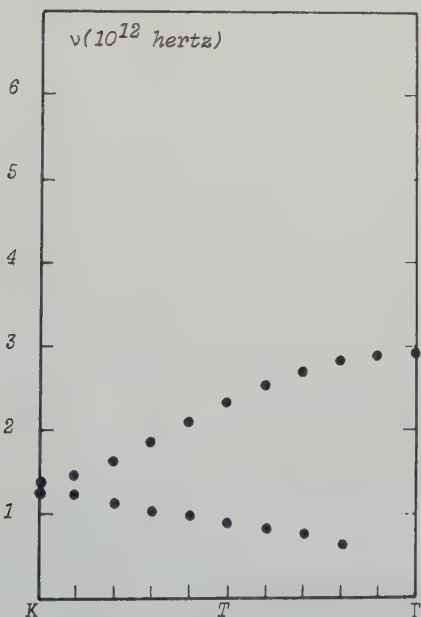
Nous avons reporté à la figure 3.10c les valeurs calculées de l'angle $\tau(K_j)$. Comme nous l'avons vu précédemment, les valeurs des fréquences acoustiques et optiques sont peu différentes. Les pouvoirs diffusants mesurés aux trois points homologues sont sensiblement égaux ; une petite erreur sur l'un entraîne une grande variation de la valeur de l'angle $\tau(K_j)$, c'est pourquoi nos valeurs sont peu précises et ne peuvent être prises en considération.



a)



b)



c)

FIGURE 3.7 - Dispersion des fréquences en fonction de K pour les ondes polarisées parallèlement à la direction $[0001]$ et se propageant suivant la direction : a) $[0001]$ b) $[0110]$ c) $[1120]$

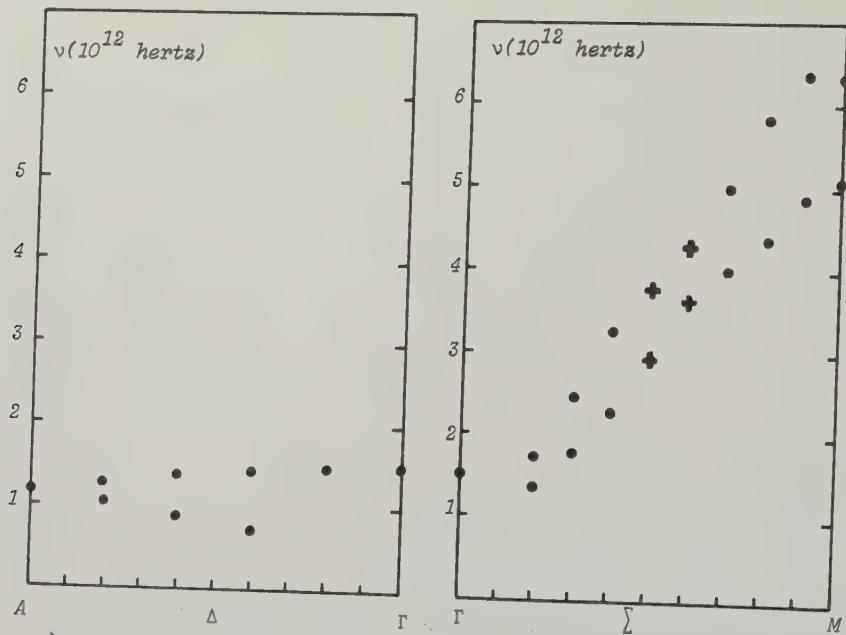


FIGURE 3.8 - Dispersion des fréquences en fonction de K pour les ondes polarisées parallèlement à la direction $[01\bar{1}0]$ et se propageant suivant la direction : a) $[0001]$ b) $[01\bar{1}0]$

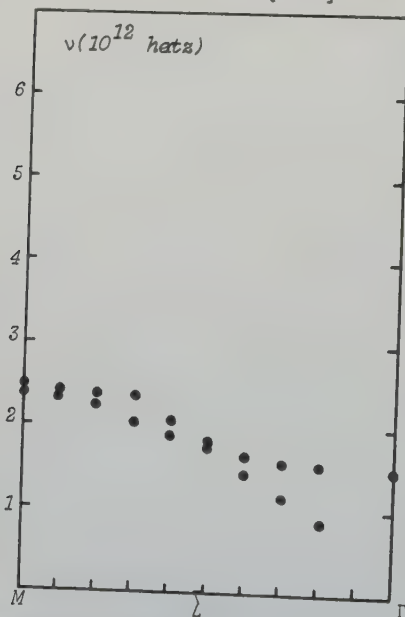


FIGURE 3.9 - Dispersion des fréquences en fonction de K pour les ondes polarisées parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$

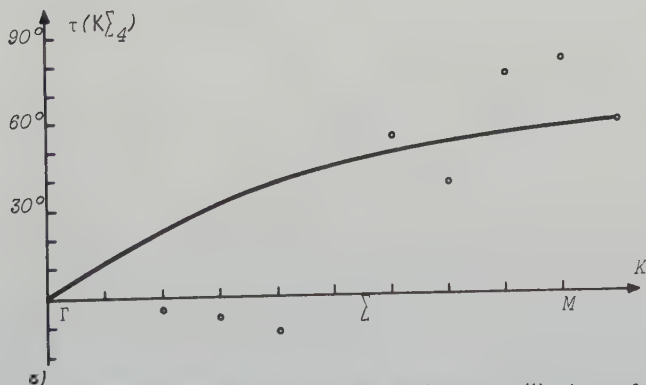
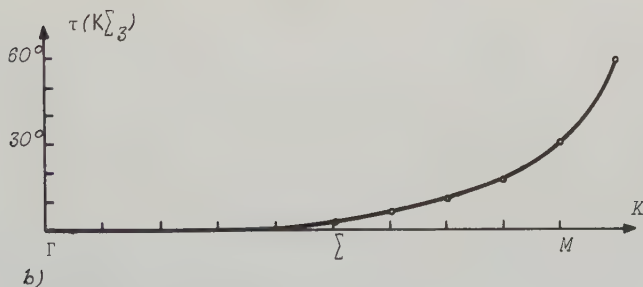
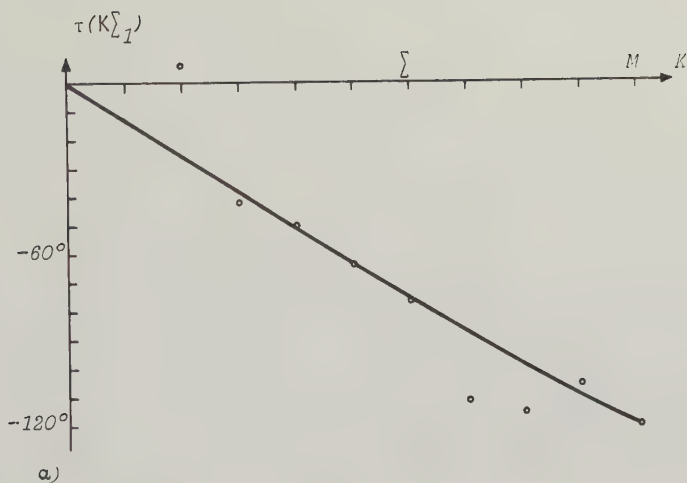


FIGURE 3.10 - Variations de l'angle de déphasage $\tau(K_{Lj})$ en fonction de K pour les ondes se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$ et polarisées parallèlement à la direction : a) $[01\bar{1}0]$ b) $[0001]$ c) $[11\bar{2}0]$

DISCUSSION

A l'aide de nos résultats expérimentaux et des valeurs des constantes élastiques (Garland and Silverman, 1960), nous sommes en mesure de calculer les constantes de force de notre modèle de dynamique du réseau du paragraphe 1.4.1 où nous avons envisagé des interactions jusqu'aux sixièmes voisins. Ce travail se fera en trois étapes : nous calculerons tout d'abord les constantes de force du type Γ_3 (Tableau I) puis celles du type Γ_1 , Γ_2 et Γ_6 et finalement les constantes de force du type Γ_4 et Γ_5 .

A l'aide de ces valeurs des constantes de force, nous calculerons le spectre de fréquences, la chaleur spécifique et la température de Debye du cadmium et nous comparerons ces résultats à d'autres résultats expérimentaux.

Nous calculerons les paramètres de deux modèles de pseudopotentiel, nous représenterons les courbes de dispersion des fréquences qui s'en déduisent et nous commenterons ces résultats.

4.1 - Calcul des constantes de force du type Γ_3 .

4.1.1. - Principe.

Nous avons 6 constantes de force du type Γ_3 qui sont A_3, B_3, C_3, D_3, E_3 et F_3 . Pour les déterminer il faut 6 équations, nous en avons 2 avec les constantes élastiques C_{33} et C_{44} (paragraphe 2.4.1). D'autre part nous avons 3 relations entre les carrés des pulsations et les constantes de force interatomique (Annexe 2), l'une concernant les ondes longitudinales se propageant suivant la direction $[0001]$, et les deux autres concernant les ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[0001]$ et se propageant suivant les directions

$[01\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}0]$. Parmi ces trois relations nous choisissons 4 valeurs particulières du carré des pulsations qui sont :

- pour les ondes se propageant suivant la direction $[0001]$:

$$\omega_{LO}^2 \quad \text{avec} \quad K = 0$$

- pour les ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[0001]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$

$$\begin{aligned} \omega_{TO}^2 + \omega_{TA}^2 & \quad K = K_{max} & \quad K = K_{max}/2 \\ \omega_{TO}^2 - \omega_{TA}^2 & \quad K = K_{max} \end{aligned}$$

Les expressions des carrés des pulsations sont empruntées à l'Annexe 2..

Nous obtenons ainsi 6 équations à 6 inconnues. L'équation fournie par la différence du carré des pulsations des ondes transversales acoustiques et optiques se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$ est du second degré. Nous avons donc le choix entre deux solutions possibles ; nous retenons celle qui nous permet de reproduire le plus exactement les courbes de dispersion des fréquences pour les ondes transversales se propageant suivant la direction $[11\bar{2}0]$.

4.1.2 - Valeur des constantes de force.

Nous avons pu ainsi déterminer les 6 constantes de force ; celles-ci s'expriment en dynes/cm :

$$\begin{aligned} A_3 &= -1,884.10^3 \\ B_3 &= 3,640.10^3 \\ C_3 &= 0,522.10^3 \\ D_3 &= 0,356.10^3 \\ E_3 &= 0,554.10^3 \\ F_3 &= -0,132.10^3 \end{aligned}$$

Nous pouvons remarquer que B_3 a la plus grande valeur, ce qui est normal si l'on se réfère au cas des forces centrales et au fait que l'interaction est plus faible dans le cas de voisins plus éloignés.

4.1.3 - Comparaison avec les résultats expérimentaux.

A partir de ces nouvelles constantes de force, nous traçons les courbes de dispersion des fréquences pour les ondes polarisées parallèlement à

la direction $[0001]$ (figure 4.1) en nous servant des relations définies à l'Annexe 2.

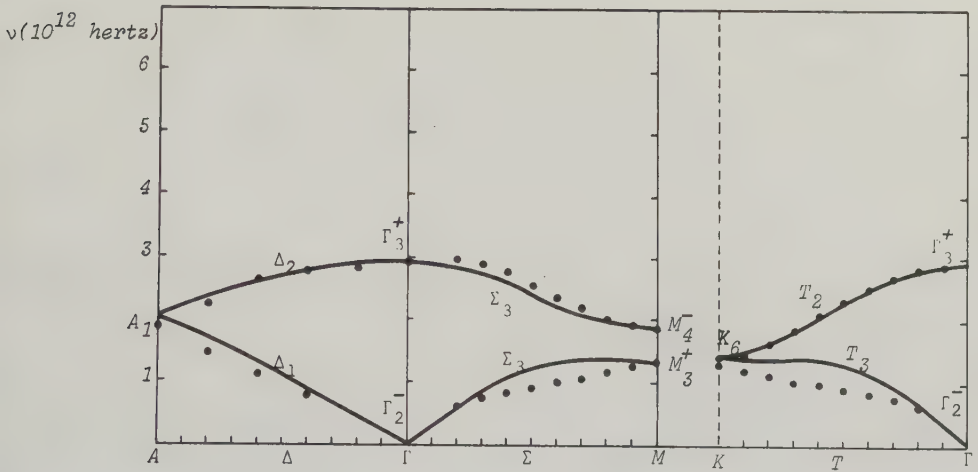


FIGURE 4.1 - Courbes de dispersion des fréquences des ondes polarisées parallèlement à la direction $[0001]$ (calcul à l'aide de la dynamique du réseau).

Les courbes de dispersion des fréquences optiques reproduisent bien les résultats expérimentaux pour les 3 directions différentes du vecteur d'onde. Cet accord est un peu moins bon en ce qui concerne les fréquences acoustiques des ondes longitudinales se propageant suivant la direction $[0001]$ et quelconque en ce qui concerne les fréquences acoustiques des ondes transversales se propageant suivant les directions $[01\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}0]$.

4.2 - Calcul des constantes de force du type Γ_1 , Γ_2 et Γ_6 .

4.2.1 - Principe.

Nous avons 12 constantes de force de ce type, 6 en $\Gamma_1(A_1, B_1, C_1, D_1, E_1 \text{ et } F_1)$, 5 en $\Gamma_2(A_2, B_2, C_2, D_2 \text{ et } E_2)$ et 1 en $\Gamma_6(E_6)$. Il nous faut 12 relations pour les déterminer : nous en avons 3 avec les constantes élastiques

C_{11} , C_{44} et $C_{11}+C_{12}$ (Paragraphe 2.4.1), les 9 autres seront obtenues à partir des carrés des pulsations dont les expressions littérales sont développées à l'Annexe 2.

Nous choisissons :

- pour les ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[01\bar{1}0]$ et se propageant suivant la direction $[0001]$: ω_{TO}^2 avec $K = 0$

- pour les ondes se propageant suivant la direction $[0001]$:

$$\omega_{LO}^2 + \omega_{LA}^2 \text{ avec } K = K_{max} \quad \text{et} \quad K = K_{max}/3$$

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{LA}^2 \text{ avec } K = K_{max} \quad \text{et} \quad K = K_{max}/2$$

- pour les ondes polarisées parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$

$$\omega_{TO}^2 + \omega_{TA}^2 \text{ avec } K = K_{max} \quad \text{et} \quad K = K_{max}/2$$

$$\omega_{TO}^2 - \omega_{TA}^2 \text{ avec } K = K_{max} \quad \text{et} \quad K = K_{max}/2$$

Nous obtenons en tout 7 équations du premier degré et 5 du second degré en ce qui concerne les constantes de force interatomique. Nous avons le choix entre plusieurs solutions ; nous avons retenu celle qui conduit à des valeurs des constantes de force du type Γ_1 , Γ_2 et Γ_6 qui s'approchent le plus des valeurs que l'on peut calculer à partir des constantes de force du type Γ_3 obtenues au paragraphe 4.1.2 précédent en utilisant les relations prévues dans le cas de forces centrales (dernière colonne du Tableau III) ; c'est-à-dire que les valeurs des constantes de force A_2, B_1, C_1, D_1 et F_1 seront relativement petites par rapport aux constantes de force A_1, B_2, C_2, D_2 et E_2 .

4.2.2 - Valeur des constantes de force.

Les 12 constantes de force sont exprimées en dynes/cm et ont pour valeur :

$A_1 =$	$42,765 \cdot 10^3$	$D_1 =$	$- 0,630 \cdot 10^3$
$A_2 =$	$- 0,164 \cdot 10^3$	$D_2 =$	$- 7,890 \cdot 10^3$
$B_1 =$	$- 7,699 \cdot 10^3$	$E_1 =$	$- 0,822 \cdot 10^3$
$B_2 =$	$2,638 \cdot 10^3$	$E_2 =$	$1,049 \cdot 10^3$
$C_1 =$	$2,368 \cdot 10^3$	$E_6 =$	$- 0,107 \cdot 10^3$
$C_2 =$	$5,002 \cdot 10^3$	$F_1 =$	$0,576 \cdot 10^3$

La constante de force A_1 a une valeur nettement prépondérante. La constante de force D_2 a une valeur relativement importante également, ce qui implique une forte liaison des atomes dans le plan de base.

4.2.3 - Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Nous calculons les fréquences des courbes de dispersion relatives à ces nouvelles constantes de force et nous reproduisons leurs variations en fonction du module du vecteur d'onde à la figure 4.2.

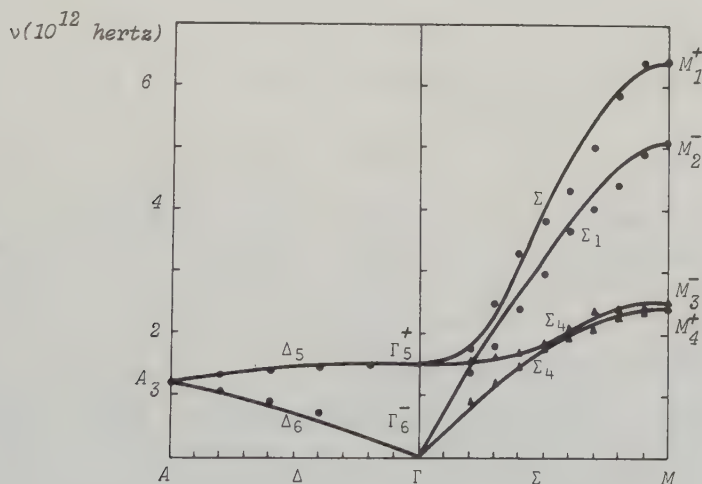


FIGURE 4.2 - Courbes de dispersion des fréquences des ondes polarisées perpendiculairement à la direction $[0001]$ (Calcul à l'aide de la dynamique du réseau).

Les courbes de dispersion des fréquences des ondes transversales acoustiques et optiques se propageant suivant la direction $[0001]$ reproduisent bien les résultats expérimentaux, sauf en ce qui concerne la région où le vecteur d'onde est petit pour l'onde acoustique, les fréquences déduites des résultats expérimentaux étant un peu supérieures à celles déduites de notre modèle de constantes de force où l'on a utilisé, dans le calcul, la constante élastique C_{44} .

Les courbes de dispersion des fréquences des ondes longitudinales acoustiques et optiques se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$ reproduisent assez bien

les résultats expérimentaux. On peut noter, cependant, que les fréquences acoustiques déduites des mesures expérimentales sont constamment inférieures aux fréquences acoustiques calculées, l'écart moyen entre ces valeurs étant toujours très inférieur à l'écart extrême de 15% enregistré pour le vecteur d'onde égal aux 3/10 de sa valeur maximum.

Les courbes de dispersion des fréquences des ondes transversales acoustiques et optiques polarisées parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$ sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux, l'écart extrême n'étant que de 4,5%.

4.3 - Calcul des constantes de force du type Γ_4 et Γ_5 .

4.3.1 - Principe.

Nous supposons que ces constantes obéissent aux relations qui les lieraient aux constantes de force du type Γ_3 , si les forces étaient supposées centrales (dernière colonne du Tableau III).

4.3.2 - Valeur des constantes de force.

Nous avons immédiatement les valeurs de ces constantes de force en dynes/cm :

$$\begin{array}{ll} B_4 = 2,249 \cdot 10^3 & E_4 = -0,685 \cdot 10^3 \\ C_4 = -0,645 \cdot 10^3 & E_5 = -0,593 \cdot 10^3 \end{array}$$

Seule la constante de force B_4 a une valeur relativement importante.

4.3.3 - Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Nous testons les valeurs calculées en nous servant de la relation qui les lie aux constantes élastiques $C_{13} + C_{44}$ (paragraphe 2.4.1). La valeur expérimentale de la somme de ces deux constantes élastiques est $6,47 \cdot 10^{11}$ dynes/cm² alors que la valeur calculée à partir des 4 constantes de force est $5,60 \cdot 10^{11}$ dynes/cm² ; l'écart est de l'ordre de 13,5%, ce qui est très acceptable, compte-tenu des hypothèses utilisées.

4.4 - Calcul du spectre des fréquences.

Le spectre de fréquences est obtenu en considérant toutes les fréquences des ondes pilotées par des vecteurs d'ondes dont les extrémités sont régulièrement réparties à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Nous avons choisi, pour le calcul, des vecteurs d'onde dont les extrémités sont placées au centre de prismes droits, à base hexagonale, dont la hauteur est égale au dixième de la hauteur de la zone et dont les dimensions transversales sont réduites dans le rapport $1/8\sqrt{3}$ par rapport à celle de la zone. Au point de vue orientation, ces prismes sont tournés de 30° (figure 4.3). Les dimensions de ces prismes ont été

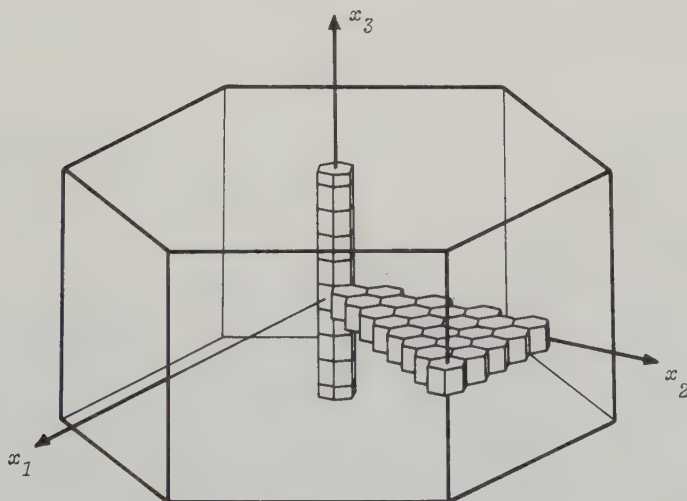


FIGURE 4.3 - Répartition des extrémités des vecteurs d'ondes à l'intérieur de la première zone de Brillouin.

déterminées de façon à ce qu'ils aient avec la sphère de même centre et de même volume, le plus grand volume commun. La rotation indiquée précédemment permet de prendre en considération des points situés sur la surface de la zone.

Nous avons ainsi dénombré 1920 prismes élémentaires, donc 1920 vecteurs d'onde pilotant au total $1920 \times 6 = 11520$ ondes différentes.

La symétrie du réseau hexagonal permet de réduire l'exploration de la zone au vingt quatrième de celle-ci, c'est-à-dire à la portion limitée par exemple par les plans (0001), $(2\bar{1}\bar{1}0)$ et $(1\bar{1}00)$ repérés dans le réseau réciproque. Il suffit alors de ne considérer que 150 extrémités du vecteur d'onde (donc 150 matrices) et d'affecter les fréquences trouvées d'un facteur de multiplicité qui peut prendre les valeurs 1, 2, 3, 4, 6, 12 et 24 suivant la position de l'extrémité du vecteur d'onde.

Dans le cas du cadmium, les fréquences de vibrations calculées se répartissent entre 0 et $8,19 \cdot 10^{12}$ hertz. Nous avons décomposé en intervalles élémentaires égaux à $\Delta\nu = 0,3 \cdot 10^{12}$. Nous avons évalué le nombre de vibrations dont la fréquence est comprise dans chaque intervalle : la fonction $n(\nu)$ que l'on obtient à la figure 4.4 représente le spectre des fréquences du réseau, $n(\nu)\Delta\nu$ étant le nombre de fréquences comprises entre ν et $\nu + \Delta\nu$. Ce spectre ressemble à

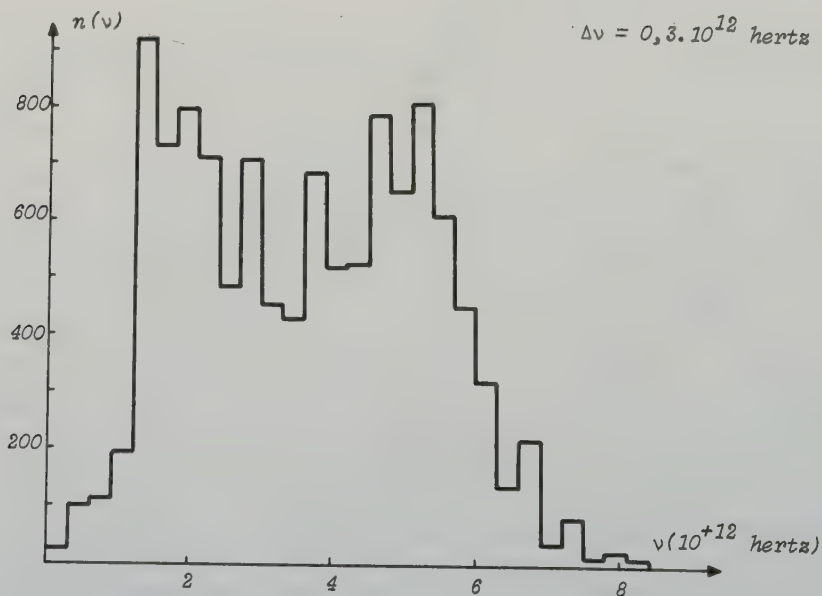


FIGURE 4.4 - Spectre des fréquences du cadmium.

celui que nous avons déterminé à l'aide de notre modèle approché (Champier, Toussaint - 1963) ; il est cependant plus important aux basses fréquences et

s'étale plus largement vers les hautes fréquences.

4.5 - Calcul de la chaleur spécifique à volume constant.

Quand on chauffe un cristal à volume constant, la variation de son énergie interne se traduit par la variation de l'énergie cinétique de vibration des atomes du réseau ou d'un autre point de vue de l'énergie transportée par les ondes d'agitation thermique. Ainsi l'énergie thermique fournie quand la température passe de T à $T+dT$ est égale au supplément d'énergie des ondes qui se propagent à travers le réseau dans les mêmes conditions :

$$C_v dT = dE$$

$$C_v = \frac{dE}{dT}$$

L'énergie moyenne transportée par une onde de fréquence ν à la température T est donnée par l'expression de Planck :

$$E_{T,\nu} = h\nu \left[\frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

L'énergie transportée par toutes les ondes du spectre est égale à :

$$E = \int_0^{\nu_m} E_{T,\nu} n(\nu) d\nu \quad \text{avec} \quad \int_0^{\nu_m} n(\nu) d\nu = 3N$$

d'où :

$$C_v = \frac{dE}{dT} = k \int_0^{\nu_m} \frac{(h\nu/kT)^2 \exp[h\nu/kT] n(\nu) d\nu}{[\exp(h\nu/kT) - 1]^2}$$

Rapportons l'énergie à un atome gramme du métal : N représente alors le nombre d'Avogadro. On remplace également l'intégrale par une sommation et on obtient :

$$C_v = 3Nk \sum_{\Delta\nu} \frac{(h\nu/kT)^2 \exp(h\nu/kT) n(\nu) \Delta\nu}{[\exp(h\nu/kT) - 1]^2 n_0}$$

avec :

$$n_0 = \sum_{\Delta\nu} n(\nu) \Delta\nu$$

Expérimentalement on obtient la valeur de la chaleur spécifique à pression constante et il est possible de passer à la chaleur spécifique à volume constant par la relation thermodynamique :

$$C_v = C_p - TV \frac{\alpha^2}{\chi}$$

V est le volume atomique,

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ représente le coefficient de dilatation cubique,

$\chi = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ représente le coefficient de compressibilité

En supposant, en première approximation, que le spectre de fréquences ne varie pas avec la température, nous pouvons calculer la chaleur spécifique à volume constant aux températures de 88° K et 290° K.

Nous avons rassemblé au Tableau XII les valeurs des données nécessaires à notre calcul ainsi que les résultats obtenus, les valeurs des chaleurs spécifiques s'exprimant en calories/at. gramme.

T A B L E A U X I I

T en °K	V en cm^3	$\alpha \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^{12}$ cm^2/dynes	C_p $_{exp}$	C_v $_{exp}$	C_v $_{cal}$	écart
88	12,75	66,65	1,917	5,07	5,01	4,27	15%
290	13	94	2,048	6,19	5,80	5,75	0,87%

L'écart entre la valeur expérimentale déduite de la mesure de C_p et la valeur théorique calculée à partir du spectre de fréquences est important à la température de 88°K et négligeable à la température de 290°K. Si l'on examine la figure 4.5 qui représente les variations de $\left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \exp[h\nu/kT] / \exp[h\nu/kT] - 1)^2$ en fonction de la fréquence ν pour les températures de 88 et 290° K, on s'aperçoit que pour la température de 88°K la contribution des basses fréquences est nettement prédominante alors qu'à la température de 290° K la forme du spectre importe peu pour les valeurs des fréquences inférieures à $8 \cdot 10^{12}$ hertz, ce qui est toujours le cas pour le cadmium. Il est donc tout-à-fait normal de trouver une valeur correcte de la chaleur spécifique à 290° K ; l'écart à la température

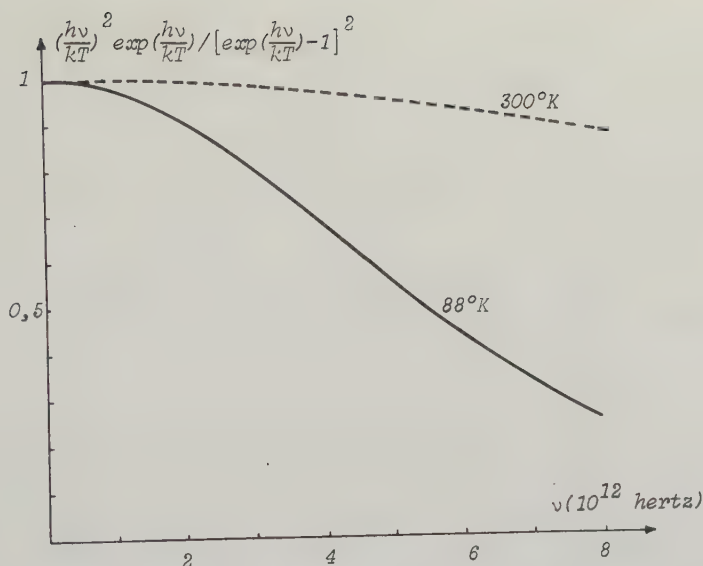


FIGURE 4.5 - Variation de $\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) / [\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1]^2$ en fonction de la fréquence ν et de la température T .

de 88° K provient certainement du fait de la valeur trop élevée des hautes fréquences et de l'étalement du spectre dans cette région.

4.6 - Calcul de la température de Debye.

Comme nous l'avons annoncé au paragraphe 2.3.3, nous devons vérifier à l'aide de notre nouveau spectre les valeurs que nous avons utilisées pour la température de Debye. Nous adoptons la même méthode de calcul et nous trouvons cette fois, pour le vecteur de diffusion dirigé suivant la direction [0001], la valeur $\theta_D = 162^\circ \text{ K}$ et pour le vecteur diffusion dirigé suivant une direction perpendiculaire à [0001], la valeur $\theta_D = 213,5^\circ \text{ K}$.

Seule la valeur de θ_D , pour le vecteur diffusion X dirigé suivant une direction perpendiculaire à [0001], diffère quelque peu de la valeur calculée à l'aide de notre modèle approché : cela entraîne au maximum une erreur de 1,6% sur la valeur du carré du facteur Debye-Waller dans les cas les plus défavorables, c'est-à-dire pour un vecteur de diffusion de l'ordre de grandeur de $1,4 \cdot 10^8 \text{ Å}^{-1}$. L'influence de cette correction sur la valeur des fréquences calculées est négligeable.

La contribution la plus importante, et presque la seule, au facteur Debye-Waller provient des très basses fréquences. Comme dans les deux cas où nous avons calculé la température de Debye, nous avons ajusté nos courbes aux constantes élastiques : il n'est pas étonnant que nous retrouvions sensiblement les mêmes valeurs. L'accord avec les valeurs déterminées expérimentalement par Gruneisen et Goens (1924) est, cette fois, presque parfait (Tableau V).

4.7 - Calcul des paramètres de deux modèles de pseudopotentiel.

Dans un métal, le mouvement des électrons de conduction dépend du potentiel créé par les ions du réseau. Pour rendre compte de cette interaction, Herring (1940) a proposé d'orthogonaliser les ondes planes des électrons de conduction aux ondes des électrons des couches internes de chaque ion. Cette orthogonalisation a pour effet d'ajouter au potentiel attractif de chaque ion, dans l'équation de Schrödinger, un terme de répulsion du même ordre de grandeur, ce qui conduit à un potentiel résultant petit que l'on appelle *pseudopotentiel*.

À l'aide de la théorie des perturbations, on peut calculer au second ordre l'énergie d'un électron de conduction et en déduire l'énergie potentielle par ion d'un cristal. Cette énergie potentielle comprend deux parties principales dépendant de l'arrangement des ions et appelées, respectivement, *énergie électrostatique* et *énergie de structure de bande*. L'énergie électrostatique fait intervenir l'énergie potentielle d'interaction des électrons de conduction uniformément répartis entre eux et avec les ions, et l'énergie potentielle d'interaction des ions entre eux. L'énergie de structure de bande fait intervenir l'énergie potentielle d'interaction des électrons d'écran entre eux et avec les ions.

On peut calculer la variation de l'énergie potentielle due aux déplacements des ions sous l'influence de l'agitation thermique (Harrison, 1965) et en déduire les éléments de la matrice de Fourier $D_{\alpha\beta}^{es} + D_{\alpha\beta}^{sb}$ correspondant, d'une part à l'énergie électrostatique ($D_{\alpha\beta}^{es}$) et, d'autre part, à l'énergie de structure de bande ($D_{\alpha\beta}^{sb}$). Les éléments de la matrice de Fourier concernant les métaux hexagonaux sont explicités dans les articles de Pindor et Pynn (1968) et de Stoll et Schneider (1968) et nous les avons reportés dans l'Annexe 4. Les éléments $D_{\alpha\beta}^{sb}$ de la matrice de Fourier relatifs à l'énergie de structure de bande dépendent de la transformée de Fourier v_q du pseudopotentiel $v(r)$ attaché à un

ion du réseau, où q représente un vecteur dans l'espace réciproque. Si l'on suppose un pseudopotentiel à priori, on peut calculer les valeurs propres de la matrice de Fourier et en déduire les fréquences de vibration des atomes du cristal pour chaque valeur du vecteur d'onde K . Si réciproquement on connaît les fréquences de vibration, on peut remonter à la connaissance du pseudopotentiel. Nous avons utilisé cette deuxième méthode de travail pour deux modèles de pseudopotentiel. Nous nous sommes servis des fréquences de vibration déduites des mesures de diffusion des rayons X pour calculer les paramètres qu'il est nécessaire d'introduire afin de caractériser chacun de ces deux modèles de pseudopotentiel.

4.7.1 - Premier modèle de pseudopotentiel.

Ce modèle, décrit dans le livre de Harrison (Pseudopotentials in the theory of metals), est employé par Stoll et Schneider (1968). Il fait intervenir deux paramètres : β , qui exprime la force de répulsion de l'ion considéré comme ponctuel, et r_c qui est de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr

$$v_q = \left[-\frac{4\pi Z e^2}{q^2} + \frac{\beta}{[1+(qr_c)^2]^2} \right] / \Omega_0$$

où Ω_0 est le volume atomique.

Pour tenir compte de l'effet d'écran des électrons de conduction, on divise le pseudopotentiel non écranté v_q par la constante diélectrique $\epsilon(q)$ dont l'expression est donnée dans l'Annexe 4.

Nous avons trouvé pour les paramètres β et r_c les valeurs respectives de $5,8 \cdot 10^{-12}$ erg et $0,29 \text{ \AA}$ par calcul sur ordinateur I.B.M. 1130, en utilisant la loi des moindres carrés pour ajuster les valeurs calculées des fréquences, aux valeurs expérimentales.

Nous avons tracé sur les figures 4.6 a et b les courbes de dispersion des fréquences des ondes longitudinales et transversales se propageant suivant les directions $[0001]$ et $[01\bar{1}0]$ et nous avons reporté sur ces mêmes figures les valeurs des fréquences déduites de nos expériences de diffusion des rayons X.

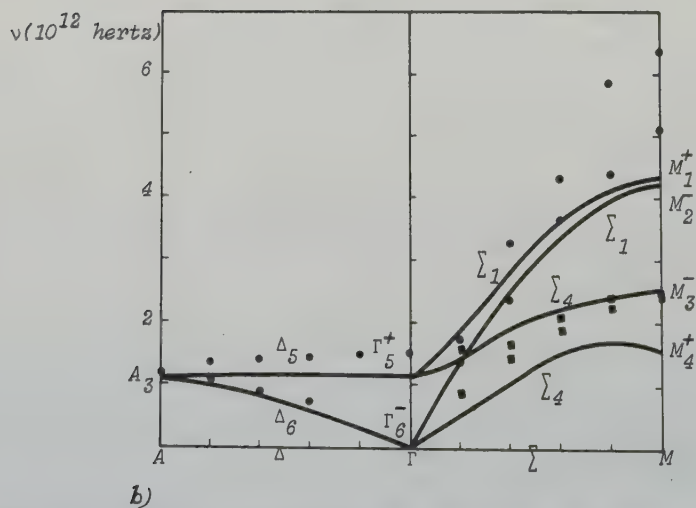
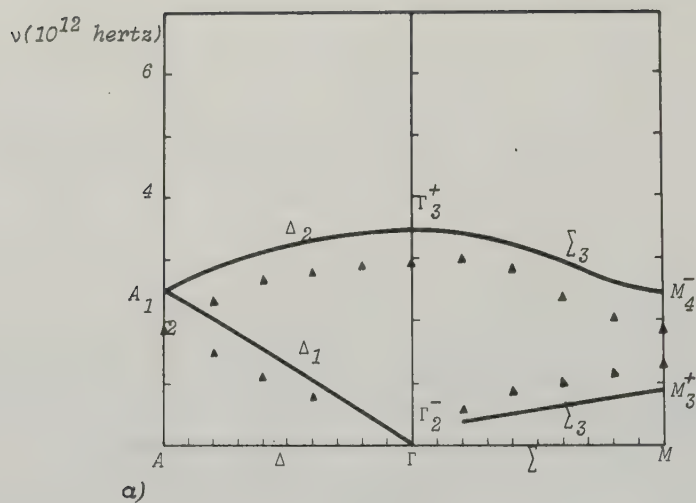


FIGURE 4.6 - Courbes de dispersion des fréquences des ondes polarisées
a) parallèlement à la direction [0001]
b) perpendiculairement à la direction [0001]
(Calcul à l'aide du premier modèle de pseudopotentiel (Harrison, 1965)).

L'allure générale des courbes de dispersion est satisfaisante, cependant il existe un écart assez important entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales des fréquences : d'une part les valeurs théoriques sont supérieures aux valeurs expérimentales en ce qui concerne les fréquences optiques des ondes polarisées parallèlement à la direction $[0001]$, d'autre part les valeurs théoriques sont inférieures aux valeurs expérimentales en ce qui concerne les fréquences des ondes optiques polarisées parallèlement à la direction $[01\bar{1}0]$.

4.7.2 - Deuxième modèle de pseudopotentiel.

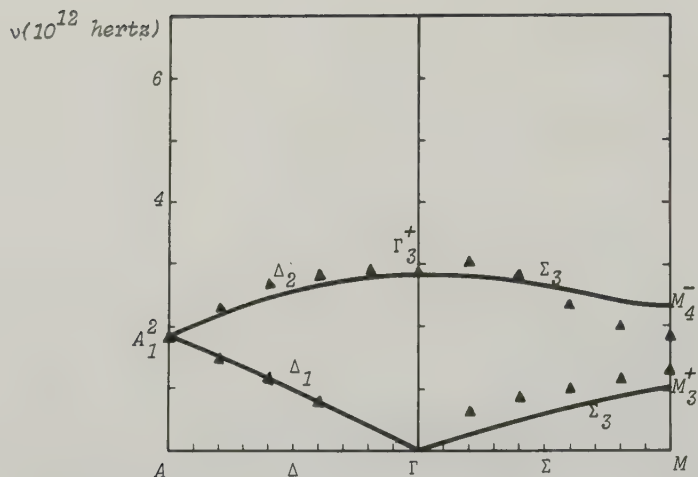
Nous adoptons, pour ce deuxième modèle, celui présenté par Heine et Abarenkov (1964) et qui a été ensuite repris par Ho (1968) :

$$\begin{aligned} v(r) &= -V_0 \quad \text{pour} \quad r < R_M \\ v(r) &= -\frac{Ze^{*2}}{r} \quad \text{pour} \quad r > R_M \end{aligned}$$

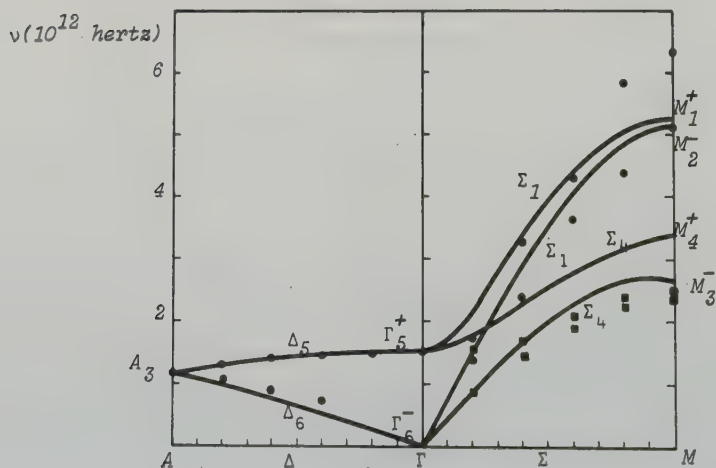
où R_M est une mesure du rayon effectif d'un ion et V_0 le pseudopotentiel affecté à un ion dans un réseau. La transformée de Fourier de ce pseudopotentiel non écranté s'exprime par :

$$v_q = -\frac{4\pi}{\Omega q^2} \left[\frac{V_0 \sin q R_M}{q} + (Ze^{*2} - V_0 R_M) \cos q R_M \right]$$

Nous avons trouvé pour R_M et V_0 les valeurs respectives de $1,59 \text{ \AA}$ et de $42 \cdot 10^{-12} \text{ ergs}$. Nous avons tracé sur les figures 3.17 a et b les courbes de dispersion des fréquences des ondes longitudinales et transversales se propageant suivant les directions $[0001]$ et $[01\bar{1}0]$ et nous avons reporté sur ces mêmes figures les valeurs des fréquences déduites de nos expériences de diffusion des rayons X. Les valeurs théoriques des fréquences des ondes longitudinales se propageant suivant la direction $[0001]$ sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Il en est de même pour les fréquences optiques des ondes transversales se propageant suivant cette même direction $[0001]$. Seules les valeurs théoriques des fréquences optiques des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$ sont très éloignées des valeurs expérimentales. Ce second modèle rend ainsi mieux compte de nos résultats expérimentaux, bien que l'accord entre les fréquences mesurées et calculées soit encore loin d'être parfait.



a)



b)

FIGURE 4.7 - Courbes de dispersion des fréquences des ondes polarisées :
 a) parallèlement à la direction [0001]
 b) perpendiculairement à la direction [0001]
 (Calcul à l'aide du deuxième modèle de pseudopotentiel (H⁰, 1968)).

CONCLUSION

Nous avons étudié dans un cas général la dynamique du réseau hexagonal compact à l'aide d'un modèle à constantes de force interatomique. La théorie des groupes nous a permis de déterminer toutes les ondes à polarisation simple qui se propagent dans ce réseau et nous a donné ainsi les possibilités d'étude des vibrations dans le réseau hexagonal compact, à l'aide de la diffusion des rayons X.

Nous avons appliqué ces résultats au cas du cadmium pour lequel nous avons étudié les interactions d'un atome donné avec ses proches voisins jusqu'aux sixièmes, introduisant ainsi 22 constantes de force interatomique.

Nous avons mesuré les fréquences des ondes longitudinales se propageant suivant les directions $[0001]$ et $[01\bar{1}0]$, les fréquences des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[0001]$ et se propageant suivant les directions $[01\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}0]$, les fréquences des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[01\bar{1}0]$ et se propageant suivant la direction $[0001]$ et enfin les fréquences des ondes transversales polarisées parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$ et se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$.

A partir des valeurs des constantes élastiques, de nos résultats expérimentaux et de considérations sur les forces centrales, nous avons déterminé les valeurs des 22 constantes de force interatomique ; les valeurs prépondérantes prises par les constantes de force relatives aux interactions des atomes dans le plan de base indiquent que ces atomes sont fortement liés dans ce plan. Nous avons ensuite calculé le spectre complet de vibrations pour 1920 positions différentes de l'extrémité du vecteur d'onde à l'intérieur de la première zone de Brillouin : celui-ci est limité vers les hautes fréquences à $8,19 \cdot 10^{12}$ hertz et il montre un maximum vers les basses fréquences à 1,35 hertz. La valeur de la

chaleur spécifique qui se déduit de notre spectre de fréquences montre un très bon accord avec la valeur expérimentale à la température de 290° K. L'accord est moins bon à la température de 88° K, ce qui peut être expliqué par un étalement trop important du spectre de fréquences vers les hautes fréquences. Nous avons ensuite calculé les températures de Debye associées au vecteur de diffusion X suivant la direction $[0001]$ et toute autre direction perpendiculaire. Nos valeurs sont en très bon accord avec celles déterminées expérimentalement par Gruneisen et Goens (1924) et elles confirment les valeurs calculées à l'aide d'un modèle approché de dynamique du réseau.

A l'aide de nos résultats expérimentaux, nous avons déterminé les deux paramètres de deux modèles de pseudopotentiel. Le premier modèle, dû à Harrison (1965), suppose les ions ponctuels et introduit une force de répulsion β . Il donne un faible accord entre ses courbes de dispersion des fréquences et les courbes de dispersion des fréquences déduites des résultats expérimentaux. Le deuxième modèle, dû à Ho (1968), suppose un potentiel sphérique et constant à l'intérieur d'une sphère de rayon R_M , centrée sur un ion. L'accord est excellent entre les courbes de dispersion des fréquences déduites de ce modèle et celles déduites des résultats expérimentaux pour toutes les ondes se propageant suivant la direction $[0001]$, il est un peu moins bon pour les ondes se propageant suivant la direction $[01\bar{1}0]$, bien que l'allure générale des courbes soit partout respectée.

ANNEXES

ANNEXE 1

Eléments de la matrice dynamique avec interaction de l'atome placé à l'origine jusqu'à ses sixièmes voisins.

$$D_{11}(11|K) = \frac{1}{M} \left[-3(A_1+A_2+B_1+B_2+C_1+C_2+2E_1+2E_2+D_1+D_2)-2F_1 \right. \\ \left. +2A_1 \cos[2\pi a K_1] + (A_1+3A_2)\cos[\pi a K_1]\cos[\pi\sqrt{3} a K_2] + 2F_1 \cos[2\pi c K_3] \right. \\ \left. +2D_1 \cos[2\pi\sqrt{3} a K_2] + (D_1+3D_2)\cos[3\pi a K_1]\cos[\pi\sqrt{3} a K_2] \right]$$

$$D_{22}(11|K) = \frac{1}{M} \left[-3(A_1+A_2+B_1+B_2+C_1+C_2+2E_1+2E_2+D_1+D_2)-2F_1 \right. \\ \left. +2A_2 \cos[2\pi a K_1] + (3A_1+A_2)\cos[\pi a K_1]\cos[\pi\sqrt{3} a K_2] + 2F_1 \cos[2\pi c K_3] \right. \\ \left. +2D_2 \cos[2\pi a\sqrt{3} K_2] + (3D_1+D_2)\cos[3\pi a K_1]\cos[\pi\sqrt{3} a K_2] \right]$$

$$D_{33}(11|K) = \frac{1}{M} \left[-6(A_3+B_3+C_3+2E_3+D_3) - 2F_3 + 2A_3(\cos[2\pi a K_1] \right. \\ \left. + 2 \cos[\pi a K_1]\cos[\pi\sqrt{3} a K_2]) + 2F_3 \cos[2\pi c K_3] \right. \\ \left. +2D_3(\cos[2\pi\sqrt{3} a K_2] + 2 \cos[3\pi a K_1]\cos[\pi\sqrt{3} a K_2]) \right]$$

$$D_{12}(11|K) = \frac{1}{M} \left[\sqrt{3}(A_2-A_1)(\sin[\pi a K_1]\sin[\sqrt{3}\pi a K_2]) + \sqrt{3}(D_1-D_2)(\sin[3\pi a K_1]\sin[\sqrt{3}\pi a K_2]) \right]$$

$$D_{13}(11|K) = 0$$

$$D_{23}(11|K) = 0$$

$$D_{11}(12|K) = \frac{1}{M} \cos[\pi c K_3] \exp\left[\frac{2i\pi a K_2}{\sqrt{3}}\right] \left[2B_1 + (B_1+3B_2)\cos[\pi a K_1] \exp[-i\pi\sqrt{3} a K_2] \right. \\ \left. +2C_1 \exp[-2i\sqrt{3}\pi a K_2] + (C_1+3C_2)\cos[2\pi a K_1] + 4E_1 \cos[2\pi a K_1] \exp[-2i\sqrt{3}\pi a K_2] \right. \\ \left. + (E_1+2\sqrt{3} E_2+3E_2)\cos[3\pi a K_1] \exp[-i\sqrt{3} \pi a K_2] \right. \\ \left. + (E_1-2\sqrt{3} E_2+3E_2)\cos[\pi a K_1] \exp[i\pi\sqrt{3} a K_2] \right]$$

$$D_{22}(12|K) = \frac{1}{M} \cos[\pi c K_3] \exp\left[\frac{2i\pi a K_2}{\sqrt{3}}\right] \left[2B_2 + (3B_1 + B_2) \cos[\pi a K_1] \exp[-i\pi\sqrt{3} a K_2] \right. \\ \left. + 2C_2 \exp[-2i\sqrt{3}\pi a K_2] + (3C_1 + C_2) \cos[2\pi a K_1] + 4E_2 \cos[2\pi a K_1] \exp[-2i\sqrt{3}\pi a K_2] \right. \\ \left. + (3E_1 + 2\sqrt{3} E_6 + E_2) \cos[\pi a K_1] \exp[i\pi\sqrt{3} a K_2] \right]$$

$$D_{33}(12|K) = \frac{1}{M} \cos[\pi c K_3] \exp\left[\frac{2i\pi a K_2}{\sqrt{3}}\right] \left[2B_3(1 + 2 \cos[\pi a K_1] \exp[-i\pi\sqrt{3} a K_2]) \right. \\ \left. + 2C_3(\exp[-2i\sqrt{3}\pi a K_2] + 2 \cos[2\pi a K_1]) + 4E_3(\cos[2\pi a K_1] \exp[-2i\sqrt{3}\pi a K_2] \right. \\ \left. + \cos[\pi a K_1] \exp[i\pi\sqrt{3} a K_2] + \cos[3\pi a K_1] \exp[-i\sqrt{3} \pi K_2]) \right]$$

$$D_{12}(12|K) = \frac{i}{M} \cos[\pi c K_3] \exp\left[\frac{2i\sqrt{3}\pi a K_2}{3}\right] \left[\sqrt{3}(B_1 - B_2) \sin[\pi a K_1] \exp[-i\pi\sqrt{3} a K_2] \right. \\ \left. + \sqrt{3}(C_2 - C_1) \sin[2\pi a K_1] - 4 E_6 \sin[2\pi a K_1] \exp[-2i\sqrt{3} \pi a K_2] \right. \\ \left. + (2E_6 + \sqrt{3} E_2 - \sqrt{3} E_1) \sin[\pi a K_1] \exp[i\pi\sqrt{3} a K_2] \right. \\ \left. + (-2E_6 + \sqrt{3} E_2 - \sqrt{3} E_1) \sin[3\pi a K_1] \exp[-i\sqrt{3} \pi K_2] \right]$$

$$D_{13}(12|K) = \frac{2}{M} \sin[\pi c K_3] \exp\left[\frac{2i\sqrt{3}}{3} \pi a K_2\right] \left[-\sqrt{3} B_4 \sin[\pi a K_1] \exp[-i\pi\sqrt{3} a K_2] \right. \\ \left. + \sqrt{3} C_4 \sin[2\pi a K_1] + 2E_5 \sin[2\pi a K_1] \exp[-2i\sqrt{3}\pi a K_2] \right. \\ \left. + (E_5 + \sqrt{3} E_4) \sin[3\pi a K_1] \exp[-i\sqrt{3}\pi a K_2] \right. \\ \left. - (E_5 - \sqrt{3} E_4) \sin[\pi a K_1] \exp[i\sqrt{3}\pi a K_2] \right]$$

$$D_{23}(12|K) = \frac{2i}{M} \sin[\pi c K_3] \exp\left[\frac{2i\pi a K_2}{\sqrt{3}}\right] \left[B_4(1 - \cos[\pi a K_1] \exp[-i\pi\sqrt{3} a K_2]) \right. \\ \left. + C_4(\exp[-2i\sqrt{3}\pi a K_2] - \cos[2\pi a K_1]) + 2E_4 \cos[2\pi a K_1] \exp[-2i\sqrt{3}\pi a K_2] \right. \\ \left. + (\sqrt{3}E_5 - E_4) \cos[3\pi a K_1] \exp[-i\sqrt{3}\pi a K_2] - (\sqrt{3} E_5 + E_4) \cos[\pi a K_1] \exp[i\sqrt{3}\pi a K_2] \right]$$

ANNEXE 2

Expressions des carrés des pulsations en fonction des constantes de force interatomique avec interaction de l'atome placé à l'origine jusqu'à ses sixièmes voisins.

Signification des abréviations :

LO : ondes longitudinales optiques

LA : ondes longitudinales acoustiques

$T_{//O}$: ondes transversales optiques - polarisation parallèle à la direction [0001]

$T_{//A}$: ondes transversales acoustiques - " " " "

$T_{\perp O}$: ondes transversales optiques - " perpendic. " "

$T_{\perp A}$: ondes transversales acoustiques - " " " "

- Ondes se propageant suivant la direction [0001]

$$\omega_{LA}^{2LO} = \frac{1}{M} \left[6(B_3 + C_3 + 2E_3)(1 \pm \cos \pi c K_3) + 2F_3(1 - \cos 2\pi c K_3) \right]$$

$$\omega_{TA}^{2TO} = \frac{1}{M} \left[3(B_1 + B_2 + C_1 + C_2 + 2E_1 + 2E_2)(1 \pm \cos \pi c K_3) + 2F_1(1 - \cos 2\pi c K_3) \right]$$

- Ondes se propageant suivant la direction [0110]

$$\begin{aligned} \omega_{LA}^{2LO} = \frac{1}{M} & \left[3(B_1 + B_2 + C_1 + C_2 + 2E_1 + 2E_2) + 2D_2(1 - \cos 2\pi\sqrt{3} a K_2) \right. \\ & \left. + (3A_1 + A_2 + D_2 + 3D_1)(1 - \cos \pi \sqrt{3} a K_2) \right. \\ & \left. + \{ (2B_2 + C_2 + 3C_1)^2 + (B_2 + 3B_1 + 3E_1 + E_2 - 2\sqrt{3} E_6)^2 + (2C_2 + 4E_2)^2 \right. \\ & \left. + (3E_1 + E_2 + 2\sqrt{3} E_6)^2 + 2[(2B_2 + C_2 + 3C_1)(B_2 + 3B_1 + 3E_1 + E_2 - 2\sqrt{3} E_6) \right. \\ & \left. + (2B_2 + C_2 + 3C_1)(3E_1 + E_2 + 2\sqrt{3} E_6) + (2C_2 + 4E_2)(B_2 + 3B_1 + 3E_1 + E_2 \right. \\ & \left. - 2\sqrt{3} E_6)] \cos \pi \sqrt{3} a K_2 + 2[(2B_2 + C_2 + 3C_1)(2C_2 + 4E_2) + \right. \\ & \left. (B_2 + 3B_1 + 3E_1 + E_2 - 2\sqrt{3} E_6)(3E_1 + E_2 + 2\sqrt{3} E_6)] \cos 2\pi\sqrt{3} a K_2 \right. \\ & \left. + 2(2C_2 + 4E_2)(3E_1 + E_2 + 2\sqrt{3} E_6) \cos 3\pi\sqrt{3} a K_2 \}^{1/2} \right] \end{aligned}$$

$$\omega_{T/A}^{2T_0} = \frac{1}{M} \left[6(B_3+C_3+2E_3)+2D_3(1-\cos 2\pi\sqrt{3} \alpha K_2)+4(A_3+D_3)(1-\cos \pi\sqrt{3} \alpha K_2) \right. \\ \left. \pm \{4(B_3+2C_3)^2 + 16(B_3+E_3)^2 + 4(C_3+2E_3)^2 + 16 E_3^2 + 16[(B_3+2C_3)(B_3+E_3) \right. \\ \left. + (B_3+2C_3)E_3 + (B_3+E_3)(C_3+2E_3)] \cos \pi\sqrt{3} \alpha K_2 + 8[(B_3+2C_3)(C_3+2E_3) \right. \\ \left. + 4(B_3+E_3)E_3] \cos 2\pi\sqrt{3} \alpha K_2 + 16(C_3+2E_3)E_3 \cos 3\pi\sqrt{3} \alpha K_2 \}^{1/2} \right]$$

$$\omega_{T_1 A}^{2T_1 O} = \frac{1}{M} \left[3(B_1+B_2+C_1+C_2+2E_1+2E_2)+2D_1(1-\cos 2\pi\sqrt{3} \alpha K_2) \right. \\ \left. + (A_1+3A_2+D_1+3D_2)(1-\cos \pi\sqrt{3} \alpha K_2) \right. \\ \left. \pm \{ (2B_1+C_1+3C_2)^2 + (B_1+3B_2+E_1+3E_2+2\sqrt{3} E_6)^2 + \right. \\ \left. (2C_1+4E_1)^2 + (E_1+3E_2-2\sqrt{3} E_6)^2 + 2[(2B_1+C_1+3C_2)(B_1+3B_2 \right. \\ \left. +E_1+3E_2+2\sqrt{3} E_6) + (2B_1+C_1+3C_2)(E_1+3E_2-2\sqrt{3} E_6) \right. \\ \left. + (B_1+3B_2+E_1+3E_2+2\sqrt{3} E_6)(2C_1+4E_1)] \cos \pi\sqrt{3} \alpha K_2 + \right. \\ \left. 2[(2B_1+C_1+3C_2)(2C_1+4E_1) + (B_1+3B_2+E_1+3E_2+2\sqrt{3} E_6)(E_1+3E_2-2\sqrt{3} E_6)] \right. \\ \left. \cos 2\pi\sqrt{3} \alpha K_2 + 2(2C_1+4E_1)(E_1+3E_2-2\sqrt{3} E_6) \cos 3\pi\sqrt{3} \alpha K_2 \}^{1/2} \right]$$

- Ondes se propageant suivant la direction $[11\bar{2}0]$

$$\omega_{T/A}^{2T_0} = \frac{1}{M} \left[6(A_3+B_3+C_3+2E_3) + 4D_3(1-\cos 3\pi \alpha K_1) - 2A_3(\cos 2\pi \alpha K_1 \right. \\ \left. + 2\cos \pi \alpha K_1) \pm \{ 2B_3(1+2 \cos \pi \alpha K_1) + 2C_3(1+2 \cos 2\pi \alpha K_1) \right. \\ \left. + 4E_3(\cos \pi \alpha K_1 + \cos 2\pi \alpha K_1 + \cos 3\pi \alpha K_1) \} \right]$$

ANNEXE 3

Expression du pouvoir diffusant du second ordre.

- Cas général :

$$P_2 = \frac{2\pi^4 \hbar^2}{\epsilon} \left(\frac{X^2}{M_0} \right)^2 \frac{1}{N} \sum_{K', K''} \sum_{j_1, j_2} \frac{1}{\omega(K'j_1) \omega(K''j_2)} \coth\left(\frac{\hbar \omega(K'j_1)}{2kT}\right) \coth\left(\frac{\hbar \omega(K''j_2)}{2kT}\right) \left| L(K'j_1, K''j_2) \right|^2$$

$$\text{avec : } L(K'j_1, K''j_2) = \sum_{k=1}^n \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{X_\alpha X_\beta}{X^2} f_k H_k \frac{M_0}{M_k} e_\alpha(k|K'j_1) e_\beta(K''j_2) \exp[2i\pi \text{ OM. x}(k)]$$

$$K' + K'' = K$$

N : nombre de mailles élémentaires du cristal.

- Cas particulier du réseau hexagonal compact du cadmium :

$$P_2 = \frac{8\pi^4 \hbar^2}{\epsilon} \left(\frac{X^2}{M_0} \right)^2 \frac{f^2 H^2}{N} \sum_{K', K''} \sum_{j_1, j_2} \frac{1}{\omega(K'j_1) \omega(K''j_2)} \coth\left(\frac{\hbar \omega(K'j_1)}{2kT}\right) \coth\left(\frac{\hbar \omega(K''j_2)}{2kT}\right) \left| L'(K'j_1, K''j_2) \right|^2$$

$$L'(K'j_1, K''j_2) = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{X_\alpha X_\beta}{X^2} (e_\alpha(1|K'j_1) e_\beta(1|K''j_2) + e_\alpha(2|K'j_1) e_\beta(2|K''j_2) \exp[2i\pi \text{ OM. x}(2)])$$

ANNEXE 4

Expression des éléments $D_{\alpha\beta}^{es}$ et $D_{\alpha\beta}^{sb}$ de la matrice de Fourier dans la théorie du pseudopotentiel.

$$\begin{aligned}
 D_{\alpha\beta}^{es}(11|K) &= D_{\alpha\beta}^{es}(22|K) = \frac{2\pi(Z^*e)^2}{\Omega_o M} \sum_g \frac{(g_\alpha + K_\alpha)(g_\beta + K_\beta)}{|g+K|^2} \exp\left(-\frac{|g+K|^2}{4\eta}\right) \\
 &+ \frac{(Z^*e)^2}{M} \sum_{l \neq 0} \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{|x(l)|^2} \left[\frac{\text{erfc}(\eta^{\frac{1}{2}}|x(l)|)}{|x(l)|} + 2\left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\eta|x(l)|^2) \right] \right. \\
 &- \frac{(x(l)_\alpha x(l)_\beta)}{|x(l)|^2} \left[2\left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2\eta + \frac{3}{|x(l)|^2}\right) \exp(-\eta|x(l)|^2) + \right. \\
 &\left. \left. \frac{3 \text{erfc}(\eta^{\frac{1}{2}}|x(l)|)}{|x(l)|^3} \right] \right] [\cos(K \cdot x(l)) - 1] \\
 &- \frac{2\pi(Z^*e)^2}{\Omega_o M} \sum_{g \neq 0} \frac{g_\alpha g_\beta}{|g|^2} \{1 + \cos(g \cdot x(2))\} \exp\left(-\frac{|g|^2}{4\eta}\right) \\
 &- \frac{(Z^*e)^2}{M} \sum_l \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{|x(l)+x(2)|^2} \left[\frac{\text{erfc}(\eta^{\frac{1}{2}}|x(l)+x(2)|)}{|x(l)+x(2)|} + 2\left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\eta|x(l)+x(2)|^2) \right] \right. \\
 &- \frac{(x(l)+x(2))_\alpha (x(l)+x(2))_\beta}{|x(l)+x(2)|^2} \left[2\left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2\eta + \frac{3}{|x(l)+x(2)|^2}\right) \exp(-\eta|x(l)+x(2)|^2) \right. \\
 &\left. \left. + \frac{3 \text{erfc}(\eta^{\frac{1}{2}}|x(l)+x(2)|)}{|x(l)+x(2)|^3} \right] \right]
 \end{aligned}$$

$$D_{\alpha\beta}^{es}(12|K) = [D_{\alpha\beta}^{es}(21|K)]^* =$$

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi(Z^*e)^2}{\Omega_0 M} \sum_g \frac{(g_\alpha + K_\alpha)(g_\beta + K_\beta)}{|g+K|^2} \exp \left[\frac{-|g+K|^2}{4\eta} - i(g+K) \cdot x(2) \right] \\ & + \frac{(Z^*e)^2}{M} \sum_L \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{|x(L)+x(2)|^2} \left[\frac{\text{erfc}(\frac{1}{\eta^2}|x(L)+x(2)|)}{|x(L)+x(2)|} + 2(\frac{\eta}{\pi})^{1/2} \exp(-\eta|x(L)+x(2)|^2) \right] \right. \\ & - \frac{|x(L)+x(2)|_\alpha |x(L)+x(2)|_\beta}{|x(L)+x(2)|^2} \left[2(\frac{\eta}{\pi})^{1/2} (2\eta + \frac{3}{|x(L)+x(2)|^2}) \exp(-\eta|x(L)+x(2)|^2) \right. \\ & \left. \left. + \frac{3 \text{erfc}(\frac{1}{\eta^2}|x(L)+x(2)|)}{|x(L)+x(2)|^3} \right] \right] \exp[i K \cdot x(L)] \end{aligned}$$

$$D_{\alpha\beta}^{sb}(11|K) = D_{\alpha\beta}^{sb}(22|K) = \frac{1}{M} \left[\sum_g (g_\alpha + K_\alpha)(g_\beta + K_\beta) F(|g+K|) - \sum_{g \neq 0} g_\alpha g_\beta \{1 + \cos(g \cdot x(2))\} F(g) \right]$$

$$D_{\alpha\beta}^{sb}(12|K) = \left[D_{\alpha\beta}^{sb}(21|K) \right]^* = \frac{1}{M} \sum_g (g_\alpha + K_\alpha)(g_\beta + K_\beta) \exp[-i(g+K) \cdot x(2)] F(|g+K|)$$

avec : $\text{erfc} = 1 - \text{erf}$ où erf est la fonction erreur

Z^* : valence ionique effective

g : vecteur du réseau réciproque

η : paramètre de la méthode d'Ewald

$$F(q) = - \frac{\Omega_0 q^2}{8\pi e^2} \frac{|v_q|^2}{\epsilon(q)} \frac{\epsilon(q) - 1}{1 - \frac{1}{2} q^2 / (q^2 + \frac{4}{3} k_F^2)}$$

k_F : nombre d'ondes au niveau de Fermi.

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{2 me^2 k_F}{\pi \hbar^2 q^2} \left(1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4 q k_F} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \left(1 - \frac{\frac{q^2}{2}}{q^2 + \frac{4}{3} k_F^2} \right)$$

$\epsilon(q)$ est la fonction diélectrique de Hartree modifiée par le facteur

$\left(1 - \frac{q^2/2}{q^2 + \frac{4}{3} k_F^2} \right)$ pour tenir compte des termes d'échange et de corrélation des électrons de conduction.

BIBLIOGRAPHIE

- N. BOCCARA (1962) *Le Journal de Physique et le Radium*, 23, 921
- G. BORGONOV, G. CAGLIOTI and J.J. ANTAL (1963) *Phys. Rev.*, 132, 683
- M. BORN (1915) *Dynamik der Kristallgitter - Leipzig*
- M. BORN (1923) *Atomtheorie des festen Zustandes - Leipzig*
- G.W. BRINDLEY (1939) *Proc. Phys. Soc.*, 51 -73
- G. CHAMPIER, G. TOUSSAINT (1961) *C. R. Acad. Sci.*, 253, 2508
- G. CHAMPIER, G. TOUSSAINT (1963) *C. R. Acad. Sci.*, 256, 910
- R. COLETTA, B.W. BATTERMAN (1969) *Acta Cryst. a* 25, S29
- M.F. COLLINS (1962) *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 80, 362
- R.S. CRAIG, C.A. KRIER, L.W. COFFER, E.A. BATES, W.E. WALLACE (1954) *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 238
- H. CURIEN (1952) *Thèse, Paris*
- C.W. GARLAND, J. SILVERMAN (1960) *Phys. Rev.*, 119 - 1218
- E. GRUNEISEN, E. GOENS (1924) *Zeit. Phys.*, 29, 141
- H.P. HANSON, F. HERMAN (1964) *Acta Cryst.*, 17, 1040
- W.A. HARRISON (1956) *Ph. D. Thesis, University of Illinois*
- W.A. HARRISON (1966) *Pseudopotentials in the theory of Metals*, New York
- V. HEINE, I. ABARENKOV (1964) *Phil. Mag.*, 9, 451
- C. HERRING (1940) *Phys. Rev.*, 57, 1169
- P. HO (1968) *Phys. Rev.*, 169 - 523
- P.K. IYENGAR, G. VENKATARAMAN, P.R. VIJAYARAGHAVAN, A.P. ROY (1965) *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids (Int. Atomic Energy Agency, Vienna, 1965) 1, 153*
- J. JOUFFROY, J. PONS-CORBEAU (1969) *Acta Cryst.*, a 25, S33
- Y. KASHIWASE, H. CHESSIN (1969) *Acta Cryst.*, a 25, S32
- J. LAVAL (1939) *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 62, 137
- J. LAVAL (1941) *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 64, 1
- J. LAVAL (1952) *L'état solide (9e Congrès de Physique Solvay)*, Stoops, Bruxelles
- J. LAVAL (1954) *Le Journal de Physique*, n° 7, 8, 9
- J.A. LEAKE, V.J. MINCKIEWICZ, G. SHIRANE (1969) *Solid State Commun.*, 7, 535
- E. MALISZEWSKI, J. ROSOLOWSKI, D. SLEDZIEWSKA, A. CZACHOR (1963) *Lattice Dynamics (Int. Conf. Copenhagen, Denmark)*

- A. MARADUDIN, S.H. VOSKO (1968) *Review of Modern Phys.*, 40, 1
- D.L. MARTIN (1961) *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1482
- A.J. MILLINGTON, G.L. SQUIRES (1969) *J. Phys. C. Proc. Phys. Soc.*, 2, 2, 12
2366
- P. OLMER (1948) *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, 71 - 144
- A.J. PINDOR, R. PYNN (1969) *J. Phys. C, Ser. 2*, 2, 1037
- D. RAJDEV, D.H. WHITMORE (1962) *Phys. Rev. USA*, 128, n° 3, 1030
- B.N. SAMOILOV (1952) *Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R.*, 86, 281
- R.E. SCHMUNK, R.M. BRUGGER, P.D. RANDOLPH, K.A. STRONG (1962) *Phys. Rev.*, 128-562
- R.E. SCHMUNK (1966) *Phys. Rev.*, 149, 450
- S. SCHUSTER, J.W. WEYMOUTH (1969) *Acta Cryst.*, a 25, Pts 3, S27
- T.M. SRINIVASAN (1959) *Proc. Indian Acad. Sci., A* 49, 61
- S.K. SINHA, T.O. BRUN, L.D. MUHLESTEIN, J. SAKURAI (1970) *Phys. Rev.*, 1-6, 2430
- P.L. SMITH, N.M. WOLCOTT (1956) *Phil. Mag., Ser. 8*, 1, 866
- G.L. SQUIRES (1966) *Proc. Phys. Soc.*, 88, 919
- E. STOLL, T. SCHNEIDER (1968) *Phys. Kondens. Materie*, 8, 58
- T. TOYA (1958) *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, 6, 161
- T. TOYA (1958) *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, 6, 183
- T. TOYA (1959) *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, 7, 60
- J.L. WARREN (1968) *Rev. of Modern Phys.*, 40, n° 1, 38

NOM DE L'ETUDIANT : TOUSSAINT Gabriel

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 29 Septembre 1970



Le Doyen,

A handwritten signature consisting of a large 'J' and a stylized 'A'.

J. AUBRY

*Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.*

Achevé d'imprimer le 5 octobre 1970 au Laboratoire de Physique des Solides
de l'Ecole des Mines - parc de Saurupt - 54 NANCY - Dépôt légal n° 3
Faculté des Sciences Editeur - 4ème trimestre 1970

